

Grado en Ingeniería Mecánica  
2017-2018

*Trabajo Fin de Grado*

Estudio del comportamiento a corrosión  
bajo tensión de un acero inoxidable  
austenítico en diferentes fases del agua

---

Sergio García Rojo

Director

Alberto Sáez Maderuelo

Tutora

Asunción Bautista Arija

Leganés, 18 de Octubre de 2018



*[Incluir en el caso del interés de su publicación en el archivo abierto]*

Esta obra se encuentra sujeta a la licencia Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada**



## RESUMEN

El reactor refrigerado por agua supercrítica (SCWR) es una de las opciones de diseño de la IV Generación de reactores nucleares más prometedoras. Este tipo de reactor tiene mayor rendimiento energético que los reactores de agua ligera actuales (LWR) y será más seguro. Sin embargo, también está sometido a los mismos procesos que aparecen en los reactores actuales, como por ejemplo los procesos de corrosión bajo tensión (SCC), pero en este caso en una fase no conocida del agua, la región supercrítica.

El objetivo de este trabajo de fin de grado es el de obtener información sobre el comportamiento de la corrosión bajo tensión en el acero AISI 316L, firme candidato para usarse en la construcción del reactor refrigerado por agua supercrítica.

Para ello se realizaron tres ensayos en agua líquida, vapor y agua supercrítica y posteriormente se examinaron los resultados con diferentes técnicas, como la deformación longitudinal mediante el espectógrafo o la cantidad de grietas mediante el microscopio electrónico de barrido.

Tras el análisis de las muestras se evaluó la susceptibilidad a corrosión bajo tensión mediante el cálculo de la densidad de grietas y una comparativa entre los ensayos para determinar en qué medio el material es más susceptible.

Se recurrió a bibliografía de otros autores, pues el tema que se trata en este trabajo requiere diferentes puntos de vista y observaciones al no estar claro el comportamiento del material en agua supercrítica.

Los resultados obtenidos mostraron una mayor susceptibilidad a SCC del acero AISI 316L en agua líquida, seguida del agua supercrítica y finalmente del vapor. Además, tras el análisis de los resultados y su comparación con otros previos, se han encontrado similitudes en el comportamiento a corrosión en agua supercrítica y vapor.



## **ABSTRACT**

Supercritical Water Reactor (SCWR) is one of the options of Generation IV Nuclear Reactors, and it has many possibilities to be constructed. This kind of reactor will have more efficiency than current light water reactors and it will be safer. However, it suffers the same processes which take place in current reactors like Stress Corrosion Cracking (SCC). The difference is that these corrosion processes are not well known in supercritical water.

The aim of this end-of-degree work is to obtain information about the behavior to SCC of a candidate material for the next SCWR like the AISI 316L.

In order to achieve this objective Slow Strain Rate Tensile Test (SSRT) were performed in liquid water, steam and supercritical water. Results for this work were examined by Scanning Electron Microscope (SEM).

After the analysis of the samples, SCC was evaluated by means of the crack density and the average crack length and a comparison between the tests, in order to determine which environment makes the material more susceptible, was done.

It was necessary to consult bibliography of other authors, because the topic studied in this work requires different points of view and observations due to the unknown behavior of the material in supercritical water.

It was concluded that stress corrosion cracking processes of 316L stainless steel was higher in liquid water corrosion processes, followed by supercritical water and finally steam water. Also, similarities were found in steam water and supercritical water corrosion behavior.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quería agradecerle a la Dra. Asunción Bautista y al CIEMAT la posibilidad de realizar este proyecto de interés para la industria nuclear, así como todas las facilidades y el buen trato que me han dado; todo ello enfocado a conseguir optimizar la obtención de energía para las personas.

Porque al fin y al cabo eso es lo más importante que uno se lleva al finalizar cada etapa de su vida, personas. Personas como las que me he ido encontrando en esta difícil travesía y que marcan cada segundo en el que necesitas parar a respirar y ser consciente de dónde estás. Personas como mis amigos de toda la vida, apoyando con su sonrisa cada noche de parranda en el Cali, personas como todos los compañeros que he conocido en la Universidad (va por ti Juan) y personas como las que he conocido en esta etapa final en el CIEMAT.

Han sido unos meses de duro trabajo en los que cada trabajador del centro ha conseguido que me sintiera como en casa y a los que sólo puedo entregarles estas sinceras palabras de agradecimiento. En especial a Alberto, posiblemente la persona que más veces me ha explicado lo mismo sin cansarse de repetirlo, posiblemente la única persona con la que prepararé un ciclo supercrítico mientras hablamos de Rock y que siempre me ha ayudado en todo con una sonrisa de buen rollo, un investigador implicado y motivado en lo que hace, cualidad que desgraciadamente no suele abundar.

Pero para eso venimos nosotros, los nuevos, los jóvenes alocados a los que les encanta contagiarse del conocimiento de los que ya llevan años dando guerra. Sobre todo de gente como mis padres y mi hermana. Nada de esto habría sido posible sin vosotros, de verdad, nada. No hay cosa de la que me sienta más afortunado que de teneros siempre a mi lado, de que siempre pueda contar con vosotros para todo y lo orgulloso que me siento en cada momento de nuestra familia; resulta hasta difícil expresarlo con palabras. Tampoco podríamos olvidarnos del pequeño Iker, cualquier tropiezo o bajón que he tenido lo ha sabido sanar con una simple mirada de ternura, esto también va por ti sobrino.

Para terminar me gustaría agradecerte a ti, lector, que te hayas interesado por este trabajo y que te sirva tanto como me ha servido a mí.





# ÍNDICE

RESUMEN .....	III
ABSTRACT .....	V
AGRADECIMIENTOS.....	VII
ÍNDICE.....	IX
ABREVIATURAS .....	XVII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Reactores nucleares actuales.....	2
1.2.1 Reactores de agua en ebullición (BWR) .....	2
1.2.2 Reactores de agua presurizada (PWR) .....	3
1.3 Reactores de agua supercrítica (SCWR).....	3
1.3.1 Agua supercrítica (SCW) .....	4
1.4 Materiales candidatos para el reactor de agua supercrítica.....	5
1.4.1 Problemas en los reactores (Corrosión bajo tensión).....	6
1.5 Ensayo SSRT .....	8
1.6 Motivación del trabajo .....	9
1.7 Marco regulador y socioeconómico.....	9
1.7.1 Normativa.....	10
1.7.2 Análisis de riesgos.....	10
1.7.3 Efecto social y económico .....	12
1.7.4 Presupuesto .....	13
1.7.5 Patentabilidad.....	14
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
2.1 Material estudiado.....	15
2.2 Obtención de las muestras .....	15
2.3 Preparación de las muestras .....	18
2.4 Estudio del material antes y después de los ensayos .....	21
2.4.1 Estudio microestructural .....	21
2.4.2.3 Determinación del tamaño de grano .....	21
2.4.1.1 Microscopio Electrónico de Barrido .....	21
2.4.1.2 Criterio seguido para identificación de grietas por SCC en las muestras ...	22
2.4.1.3 Microscopio Óptico.....	23

2.4.2 Caracterización mecánica de las muestras .....	23
2.4.2.1 Ensayos de tracción.....	23
2.4.2.2 Microdureza .....	24
2.5 Ensayos en el circuito de agua supercrítica .....	25
2.5.1 Descripción del circuito .....	25
2.5.2 Ensayos SSRT en agua líquida, vapor y agua supercrítica .....	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	31
3.1 Resultados.....	31
3.1.1 Dureza, microestructura y propiedades mecánicas del material sin deformar	31
3.1.2 Análisis de las curvas tensión-deformación y de las muestras tras los ensayos .....	32
3.1.3 Estimación de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión del acero AISI 316L .....	40
3.1.3.1 Cálculo y análisis de densidad y longitud de grietas.....	40
3.1.3.2 Corrosión bajo tensión en agua líquida .....	43
3.1.3.3 Corrosión bajo tensión en vapor .....	44
3.1.3.4 Corrosión bajo tensión en agua supercrítica .....	46
3.2 Conclusiones .....	49
3.3 Trabajo futuro .....	50
BIBLIOGRAFÍA .....	51

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1 VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN MÁS RÁPIDA A PARTIR DE LA CUAL EL SCC ES OBSERVABLE .....	8
TABLA 1.2 ESTIMACIÓN DEL RIESGO DEL CIRCUITO SUPERCRÍTICO .....	12
TABLA 1.3 VALORACIÓN DEL RIESGO DEL CIRCUITO SUPERCRÍTICO .....	12
TABLA 1.4 PRESUPUESTO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO .....	13
TABLA 2.1 COMPOSICIÓN DEL ACERO AISI 316L ESTUDIADO EN ESTE TRABAJO (% EN PESO) .....	15
TABLA 2.2 PASOS PARA EL DESBASTADO Y PULIDO DE LAS MUESTRAS..	18
TABLA 2.3 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS .....	19
TABLA 2.4 DISTANCIA ENTRE RADIOS DE LAS MUESTRAS .....	20
TABLA 2.5 CRITERIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE GRIETAS.....	22
TABLA 2.6 ELEMENTOS DEL CIRCUITO DE AGUA SUPERCRÍTICA .....	28
TABLA 2.7 CONDICIONES DE LOS ENSAYOS SSRT DE LAS MUESTRAS DE ACERO AISI 316L .....	30
TABLA 3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO AISI 316 L A TEMPERATURA AMBIENTE .....	32
TABLA 3.2 PARÁMETROS MECÁNICOS TRAS ENSAYOS SSRT .....	34
TABLA 3.3 TABLA CON LA DENSIDAD DE GRIETAS DE CADA MUESTRA ..	40



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Tendencia ascendente de la Demanda Energética en el mundo.....	1
Fig. 2 Gráfico de los tipos de energía consumidos en España a comienzos de 2018 [1].	1
Fig. 3 Ciclo que sigue un reactor nuclear de agua en ebullición (BWR). .....	2
Fig. 4 Ciclo que sigue un reactor nuclear de agua presurizada (PWR). .....	3
Fig. 5 Ciclo que sigue un reactor nuclear de agua supercrítica (SCWR). .....	4
Fig. 6 Variación de las propiedades fisicoquímicas del agua con la presión y la temperatura. ....	5
Fig. 7 Diagrama de fases del agua con subregiones en la zona supercrítica. ....	5
Fig. 8 Parámetros que influyen en la corrosión bajo tensión.....	7
Fig. 9 Pasos en el análisis de riesgos. ....	10
Fig. 10 A) Pieza de partida B) Corte, Tratamiento térmico y laminado C) Corte D) Bloque del que se obtuvieron las muestras.....	15
Fig. 11 Plano de las dimensiones de las muestras de acero AISI 316L para los ensayos de tracción/SSRT. ....	16
Fig. 12. Muestras colgadas en las mordazas en el interior de la autoclave .....	17
Fig. 13 Detalle del bloque del que se obtuvieron las muestras.....	17
Fig. 14. Foto de la máquina usada para el proceso de preparación superficial. ....	19
Fig. 15 Foto del espectrógrafo Nikon Profile Projector V12 usado para medir longitudes y espesores de las muestras. ....	20
Fig. 16 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) utilizado en este trabajo. ....	21
Fig. 17 Ejemplo de la determinación de grietas (foto obtenida de la superficie de una muestra ensayada en agua líquida). Sólo se tienen en cuenta las mayores a 20 micras para los cálculos de densidad de grietas. ....	22
Fig. 18 Microscopio Óptico usado para comprobar el acabado superficial buscado para los ensayos.....	23
Fig. 19 Determinación de la dureza Vickers (HV) mediante la medición de las diagonales de la punta de diamante. ....	24
Fig. 20 Microdurómetro empleado para calcular la dureza Vickers (HV) de las muestras. ....	25

Fig. 21 Circuito de agua supercrítica situado en el Departamento de Materiales del CIEMAT.....	26
Fig. 22 Captador digital de posición (reloj comparador) usado para calibrar los ejes de la autoclave.....	27
Fig. 23 Dibujo explicativo del funcionamiento de un LVDT.....	27
Fig. 24 Plano de la distribución de cada elemento del ciclo de agua supercrítico del CIEMAT.....	28
Fig. 25 Foto de la autoclave usada para los ensayos SSRT.....	29
Fig. 26 Foto de la microestructura del acero AISI 316 L empelado en este trabajo. ....	31
Fig. 27 Curvas tensión-deformación de las 6 muestras ensayadas clasificadas por colores en función de las propiedades del ensayo. ....	32
Fig. 28 Curva tensión deformación de un acero al carbón [19] para varias temperaturas. ....	33
Fig. 29 Curvas tensión-deformación de las muestras correspondientes al eje 1 para cada ensayo. ....	35
Fig. 30 Curvas tensión-deformación de las muestras correspondientes al eje 4 para cada ensayo. ....	35
Fig. 31 Muestras 1 y 2 tras ensayo en agua líquida. Coloración de óxidos diferente. ...	36
Fig. 32 Curvas tensión-deformación de los ensayos realizados por Y. Watanabe [6] a varias presiones y temperaturas para agua subcrítica y supercrítica. ....	37
Fig. 33 Comparación entre la coloración de los óxidos superficiales de los ensayos en vapor y en SCW.....	38
Fig. 34 Estricción en la muestra S2 .....	38
Fig. 35 Curvas tensión-deformación sin corregir. Se observa la forma aserrada de la zona plástica, lo que manifiesta la aparición del fenómeno DSA. ....	39
Fig. 36 Fotografía a 1000 aumentos de la superficie de la muestra 1 ensayada en agua líquida (350°C/25MPa).....	41
Fig. 37 Fotografía a 1000 aumentos de la superficie de la muestra V1 ensayada en vapor (400°C/10MPa).....	42
Fig. 38 Fotografía a 1000 aumentos de la superficie de la muestra S2 ensayada en SCW (400°C/25MPa).....	42

Fig. 39 Fotografía a 1000x realizada con el SEM se la superficie de fractura de la muestra 1 ensayada en agua (350°C/25MPa). .....	44
Fig. 40 Perfiles elementales obtenidos mediante espectroscopía Auger de la capas de óxido de muestras de A690 ensayadas en vapor (400 °C) y agua líquida (350 °C). (Trabajo de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT.).....	45
Fig. 41 Perfiles elementales obtenidos mediante espectroscopía Auger de la capas de óxido de muestras de A690 ensayadas en SCW (400 °C), en vapor (400 °C) y en agua líquida (350 °C). (Trabajo de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT.) ..	48
Fig. 42 Zona vapour-like de la región supercrítica del agua en la que se desarrollaron los ensayos para las muestras S1 y S2 de este trabajo. ....	48





## ABREVIATURAS

- LWR:** Light Water Reactor/Reactor de agua ligera
- BWR:** Boiling Water Reactor/Reactor de agua en ebullición
- PWR:** Pressurized Water Reactor/Reactor de agua a presión
- HE:** Heat Exchanger/Intercambiador de calor
- SCWR:** Supercritical Water Reactor/Reactor de agua supercrítica
- GIF:** Generation IV International Forum/Foro Internacional de Reactores de IV Generación
- SCW:** Supercritical Water
- AISI:** American Iron and Steel Institute/Instituto americano de hierro y acero
- SCC:** Stress Corrosion Cracking/Corrosión bajo tensión
- IGC:** Intergranular Cracking/Agrietamiento intergranular
- CNNC:** China National Nuclear Corporation
- CERT:** Constant Extension Rate Tensile Testing/Ensayo de velocidad de deformación constante
- SSRT:** Slow Strain Rate Tensile test/Ensayo de baja velocidad de deformación
- ASTM:** American Society for Testing Materials/Sociedad americana para ensayo de materiales
- SEM:** Scanning Electron Microscope/Microscopio electrónico de barrido.
- STEM:** Scanning Transmission Electron Microscope/Microscopio electrónico de barrido/ transmisión.
- EDM:** Electrical Discharge Machining/Mecanizado por electroerosión
- EBS:** Electron Back Scatter Diffraction/Difracción de electrones retrodispersados.
- EDX:** Energy Dispersive X-ray spectroscopy/Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X
- MICRIN+:** Mitigation of Crack Initiation Grant Agreement
- MO:** Microscopio Óptico
- HV:** Hardness Vickers/Dureza Vickers
- LVDT:** Linear Variable Differential Transformer/Transformador diferencial de variación lineal
- DSA:** Dynamic Strain Aging/Envejecimiento por deformación dinámica
- FCC:** Face Center Cubic/Cúbico Centrado en las Caras (CCC)
- FIB:** Focused Ion Beam/Haz de Iones Focalizado

**TFG:** Trabajo de Fin de Grado

**ppb:** partes por billón

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Introducción

En los últimos 50 años el desarrollo tecnológico ha ido aumentando, lo que se traduce en un aumento de la demanda energética a nivel mundial (Fig.1). La situación de la demanda energética actual y la que se prevé en el futuro hace necesario encontrar nuevas formas de obtener energía y, a la vez, conseguir optimizar las actuales.

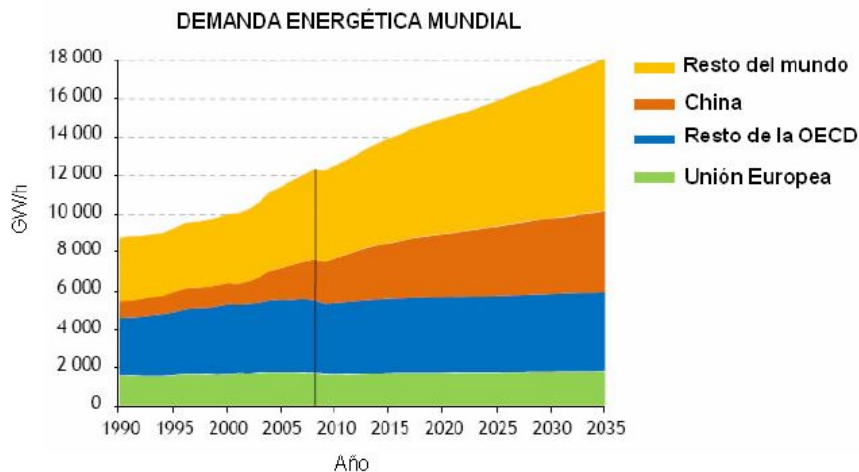


Fig. 1 Tendencia ascendente de la Demanda Energética en el mundo.

Teniendo en cuenta estas estimaciones y el peso de la energía nuclear en España (Fig.2), parece necesario reevaluar los criterios del país en temas nucleares no sólo para permitir ampliar la vida de las centrales en operación, sino para participar en el desarrollo de nuevos diseños de centrales nucleares más eficientes y seguras.

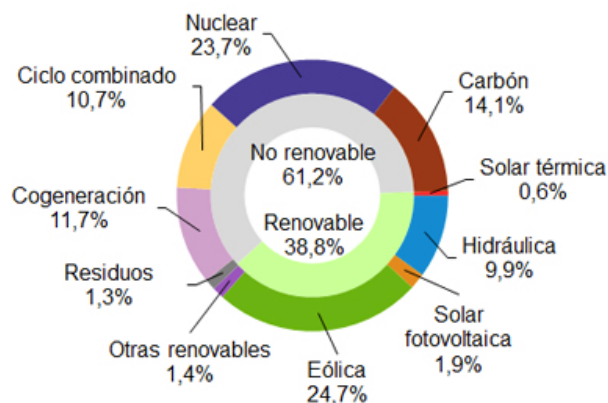


Fig. 2 Gráfico de los tipos de energía consumidos en España a comienzos de 2018 [\[1\]](#).

## 1.2 Reactores nucleares actuales

Los reactores nucleares en operación más comunes son los denominados Reactores de agua ligera/Light Water Reactors (LWR), en especial los Reactores de agua en ebullición/Boiling Water Reactors (BWR) y los Reactores de agua presurizada/Pressurized Water Reactors (PWR). A continuación se explicarán sus características más destacadas.

### 1.2.1 Reactores de agua en ebullición (BWR)

Este tipo de reactores nucleares trabaja con dos fases del agua (vapor y agua líquida), por lo que requiere una vasija con un diseño especial. Cuenta con la ventaja de que el proceso de obtención de energía se realiza en un ciclo directo, en el que el agua líquida pasa a vapor dentro de la vasija del reactor al absorber la energía de la reacción nuclear. Posteriormente el vapor mueve las turbinas generando así energía eléctrica (Fig. 3).

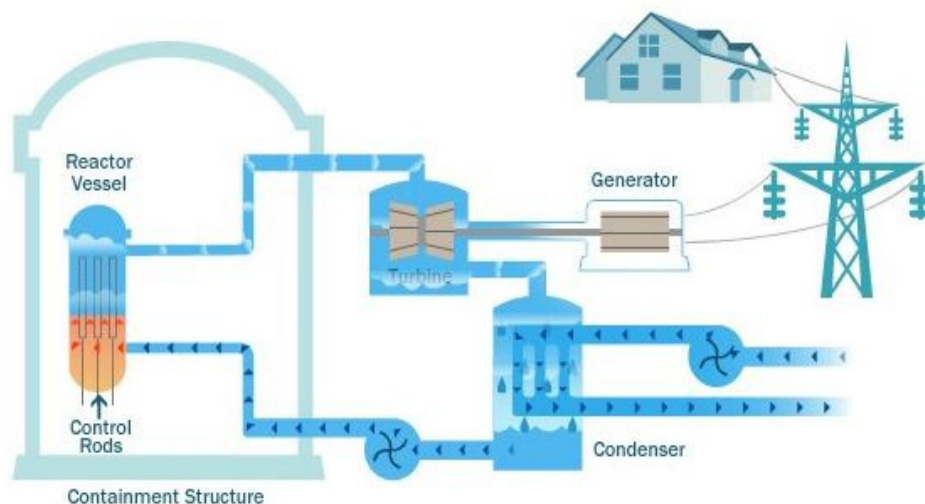


Fig. 3 Ciclo que sigue un reactor nuclear de agua en ebullición (BWR).

La principal desventaja de este tipo de reactores es que la energía producida es menor que en un PWR. Esto se debe a que el vapor limita la energía absorbida de la reacción al estar el fluido a menor presión y temperatura. Las condiciones de operación son de aproximadamente 290°C y 7 MPa con una eficiencia de 33%.

### 1.2.2 Reactores de agua presurizada (PWR)

Los reactores PWR utilizan agua líquida a presión para absorber el calor generado en la reacción nuclear. Sin embargo, precisan de un Intercambiador de calor/Heat Exchanger (HE) intermedio para ceder el calor del ciclo primario (agua presurizada) al ciclo secundario (agua que posteriormente cambiará a fase vapor), por lo que este tipo de reactores son de ciclo indirecto (Fig.4).

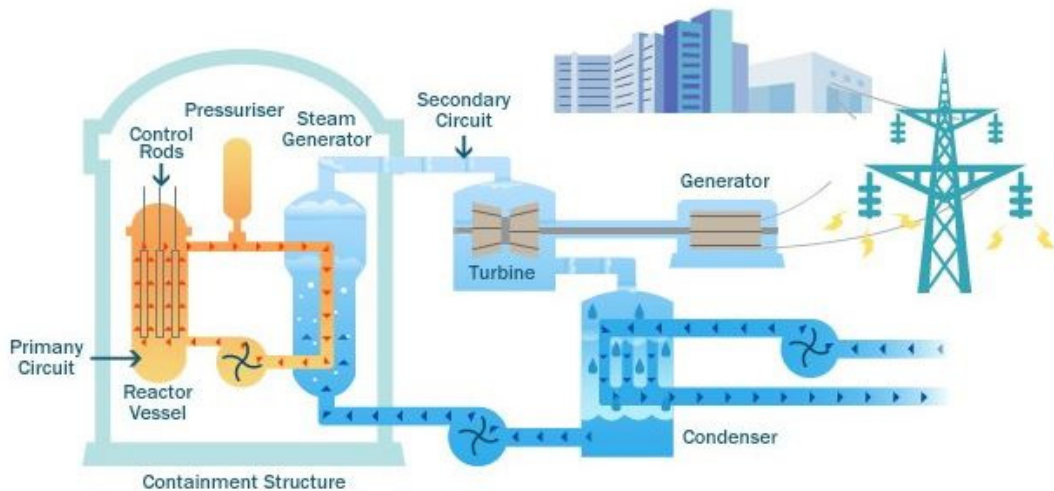


Fig. 4 Ciclo que sigue un reactor nuclear de agua presurizada (PWR).

El agua del ciclo primario admite presiones muy altas, lo cual permite aumentar su temperatura y absorber más energía sin cambiar de fase. Sin embargo, esto también supone su principal desventaja ya que necesita una vasija y tuberías de materiales que aguanten estas condiciones, lo que aumenta el coste de la instalación. Además el HE que conecta ambos ciclos da lugar a pérdidas energéticas en forma de calor que no se aprovechan.

Las condiciones de operación en los PWR giran en torno a 15MPa de presión y una temperatura de 330°C. La eficiencia es del 35% aproximadamente.

### 1.3 Reactores de agua supercrítica (SCWR)

El Reactor de Agua Supercrítico (SCWR) es uno de los diseños más prometedores dentro de la denominada IV Generación de Reactores Nucleares definida por el Foro Internacional de Reactores de IV Generación (GIF). Estos reactores basan gran parte de su diseño en los LWR y, al igual que éstos, usa agua como refrigerante. Sin embargo, ésta se encuentra dentro del campo o región supercrítica, lo que le confiere unas propiedades especiales (ver apartado 1.3.1) que se traducen en una mayor eficiencia energética, una mayor simplicidad del reactor y, en consecuencia, mayor seguridad.

De modo más detallado, el SCWR tiene características similares a los BWR como trabajar en un ciclo directo, y características similares a los PWR como tuberías especiales que soporten altos valores de temperatura y presión. Puede observarse esta similitud con el BWR y el PWR en el esquema de la figura 5.

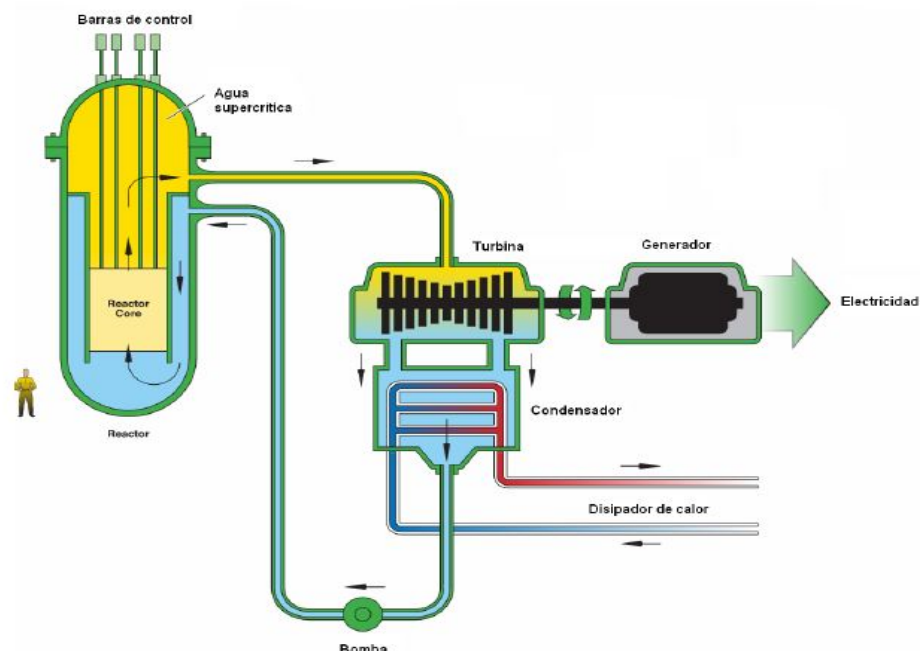


Fig. 5 Ciclo que sigue un reactor nuclear de agua supercrítica (SCWR).

Las características de operación son de aproximadamente 25MPa y 500°C con una eficiencia del 41%.

### 1.3.1 Agua supercrítica (SCW)

El agua entra en la región supercrítica a partir de los 374°C y 22,1 MPa. Las principales ventajas de utilizar este fluido como refrigerante son una elevada entalpía específica y poder trabajar a mayor temperatura manteniendo el refrigerante de los LWR. Estas dos propiedades dan lugar a un mayor rendimiento en el proceso de obtención de energía a partir de la fisión nuclear.

Las propiedades fisicoquímicas del agua (densidad, constante dieléctrica y producto iónico [Fig. 6]) disminuyen de manera muy acusada cuando se entra dentro de la región supercrítica y, ya en ella, varían con la presión.

Desde un punto de vista macroscópico, el comportamiento del agua dentro de la zona supercrítica varía. Por un lado tiene propiedades típicas del vapor, como ocupar enteramente el volumen del recipiente que lo contiene, y propiedades típicas del agua líquida como disolver partículas orgánicas.

Algunos autores, basándose en simulaciones teóricas y en un número limitado de experimentos, se han atrevido a definir las zonas en las que el comportamiento del agua se asemeja más a uno o al otro (zonas *water like* y *vapour like* en la Figura 7 [2]). Sin embargo, éstas no están totalmente definidas.

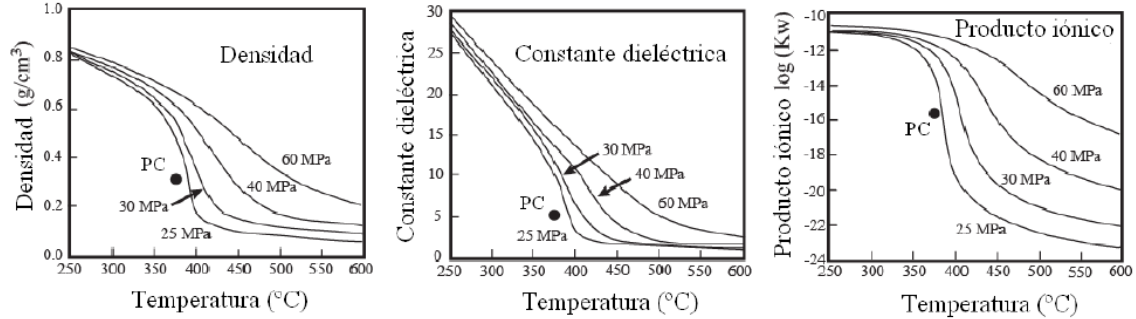


Fig. 6 Variación de las propiedades fisicoquímicas del agua con la presión y la temperatura.

La corrosión es el mecanismo de degradación más común que se da en los metales de los reactores de agua ligera y se espera que también lo sea en los reactores de agua supercrítica. Las variaciones en las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento bimodal del agua dentro de la zona supercrítica pueden influir directamente en los procesos de corrosión de los materiales haciendo de éste un tema de gran relevancia desde el punto de vista del diseño y la operación de los SCWR. Este aspecto se trata con más detalle en el apartado 1.4.1.

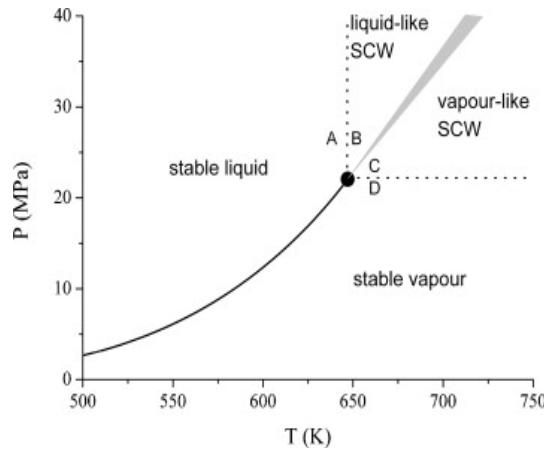


Fig. 7 Diagrama de fases del agua con subregiones en la zona supercrítica.

#### 1.4 Materiales candidatos para el reactor de agua supercrítica

Como se ha comentado anteriormente, los reactores refrigerados por agua supercrítica tienen muchas posibilidades de hacerse realidad, ya que aumentarían la eficiencia a la hora de producir energía eléctrica, serían más seguros y disminuirían la generación de residuos.

Por otro lado, su longevidad también sería superior a los actuales (más de 60 años). Al trabajar a mayor temperatura y presión que los reactores de agua ligera, el proceso de elección de un material que soporte dichas condiciones es complejo y decisivo.

Debido a la similitud de estos reactores con los de agua ligera, la industria decidió usar los mismos materiales empleados en los actuales ya que funcionan de manera óptima, están normalizados y dan la posibilidad de comparar el efecto del fluido refrigerante sobre el material.

Los aceros inoxidables austeníticos ofrecen una excelente respuesta frente a las condiciones que se dan en los reactores nucleares. Después del Hierro, el Cromo (16-18%), el Níquel (10-12%) y el Molibdeno (2-3%) son los componentes mayoritarios en este tipo de aceros. Estos elementos hacen que el acero presente unas características sobresalientes frente a corrosión, así como a altas temperaturas (1500°C). Además, presenta buenas propiedades mecánicas en frío y no endurece con tratamientos térmicos.

Como se explica más adelante (apartado 1.4.1) la presencia de Carbono en los aceros austeníticos inoxidables hace que puedan formarse carburos de Cromo en el borde de grano, empobreciendo el material y aumentando su susceptibilidad al agrietamiento. Por ello, se suelen emplear aceros con una reducción en Carbono que tenga prácticamente las mismas propiedades. Es el caso del acero AISI 316L, con una reducción en Carbono respecto al acero 316 del orden de 0,03% frente a 0,08%. Este tipo de acero se suele usar en la industria química, como por ejemplo en equipos farmacéuticos o el tratamiento de aguas residuales.

En la industria nuclear, su uso más común es la fabricación de componentes internos de los LWR, ya que los tornillos, pasadores, juntas...etc. están expuestos a condiciones de trabajo donde la corrosión es un problema a tener en cuenta.

Por todo lo comentado, el acero AISI 316L es el acero con mayor potencial para ser empleado en la construcción del reactor refrigerado por agua supercrítica.

#### **1.4.1 Problemas en los reactores (Corrosión bajo tensión)**

La corrosión bajo tensión/Stress Corrosion Cracking (SCC) es el proceso de degradación de materiales por agrietamiento estudiado en este trabajo. Es un tipo de corrosión en el cual en un medio agresivo, se dan acciones mecánicas además de electroquímicas en un material susceptible (Fig.8). Estas acciones mecánicas suelen ser tensiones residuales o aplicadas y se traducen en la aparición de grietas, habitualmente, en sentido perpendicular a la dirección de aplicación de la carga. Además, la SCC se ve favorecida con el aumento de la temperatura.



Junto a la oxidación, es una de las causas que mayores gastos generan a la producción de energía nuclear y en el que mayor atención se pone a la hora de intentar mejorar dicho proceso.

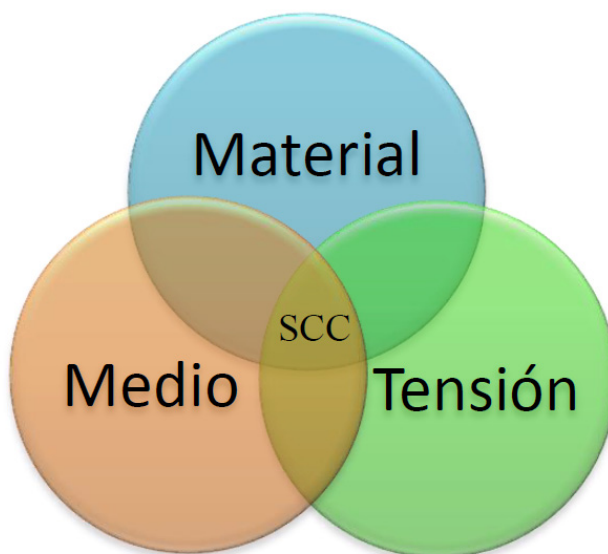


Fig. 8 Parámetros que influyen en la corrosión bajo tensión.

Se ha observado en numerosos casos que los aceros empleados en los LWR son susceptibles ante la SCC, ya que, junto a las características fisicoquímicas del agua, aparecen vibraciones generadas por el funcionamiento del reactor y cambios de temperatura que fuerzan los mecanismos de iniciación de grietas de la SCC.

El acero AISI 316L estudiado presenta buenas características frente a este tipo de corrosión, sin embargo no está completamente exento de sufrirla. Algunos ejemplos en los que se da son: el acero inoxidable austenítico 304 en los BWR (Cheng 1975) [3], el 316 NG (Nuclear Grade), el 347 en zonas cercanas a soldaduras (Watcher 1997) [4] o el mismo 316L en los PWR (Couvant 2007) [5] cuando está deformado plásticamente.

El hecho de que los aceros empleados en los LWR sean susceptibles a la SCC hace pensar que en los SCWR ocurrirá lo mismo, aunque no se tiene claro el efecto de este tipo de procesos en agua supercrítica. En la teoría, al estar a alta temperatura y cumplirse los 3 factores que inician este proceso corrosivo, se puede pensar que la SCC se daría igual que en agua o vapor, pero debido al comportamiento especial del SCW, no se puede afirmar si acelera o decelera la aparición de grietas en comparación al mismo proceso con las otras fases del agua.

Se hace, por tanto, necesario recurrir a estudios previos que ayuden a esclarecer esta situación. Autores como Y.Watanabe [6], E.A.West [7] o Zhang [23] afirman que el SCW no acelera la aparición de grietas en el acero 316 y 316L, pero sí puede aumentar la probabilidad de aparición de la corrosión intergranular/Intergranular Corrosion (IGC).

En otros casos, como en el estudio llevado por la China National Nuclear Corporation (CNNC) [8], se obtuvieron resultados iguales tanto en agua subcrítica como en agua supercrítica para el acero 310S, quizá debido a la alta resistencia del material frente a la SCC. Por otro lado, A. Sáez [9], estudiando la superficie de las muestras tras un ensayo SSRT, determinó que por debajo de 500°C, la SCC es aparentemente menor en SCW que en agua líquida y, además, en SCW la SCC aumenta de manera proporcional a la temperatura. En cuanto al vapor, existen varios casos en los que se usa esta fase del agua como medio acelerante para la aparición de grietas, como en el proyecto europeo MEACTOS [10], lo que podría hacer pensar que en el comportamiento de *gas like* del SCW puede ocurrir algo similar. Y además, la energía de activación para la iniciación de grietas no es un método adecuado para medir la SCC, como observó G.Was [11] en su estudio con la aleación A690 y A600.

Se llega a la conclusión de que hay resultados contradictorios sobre el efecto del SCW en los procesos de SCC que tienen lugar en los materiales usados para fabricar los componentes internos de un SCWR.

### 1.5 Ensayo SSRT

Para el estudio de la corrosión bajo tensión (SCC) es común emplear un ensayo de baja velocidad de deformación/Slow Strain Rate Tensile test (SSRT) debido a que este tipo de ensayos permiten estudiarla de manera cualitativa.

La velocidad de deformación de este tipo de ensayos es baja en comparación a un ensayo de tracción común (del orden de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  frente a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) y, además, es importante elegir una velocidad adecuada en función del material que se estudie (tabla 1.1, [12]) ya que el agrietamiento puede no ser evidente si la velocidad escogida está por encima o por debajo de la óptima.

TABLA 1.1 VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN MÁS RÁPIDA A PARTIR DE LA CUAL EL SCC ES OBSERVABLE

METAL	VELOCIDAD RECOMENDADA ( $\text{s}^{-1}$ )
Aleaciones de Aluminio	$10^{-4}$ a $10^{-7}$
Aleaciones de Cobre	$10^{-6}$
Aleaciones de Titanio	$10^{-5}$
Aceros	$10^{-6}$
Aleaciones de Magnesio	$10^{-5}$
Aceros inoxidables en solución de Cloro	$10^{-6}$
Aceros inoxidables en agua a alta temperatura	$10^{-7}$

Para este ensayo, se decidió aplicar una velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  ya que según datos bibliográficos [12] es adecuada para observar la SCC en un acero inoxidable.

Se estimó que los ensayos durasen aproximadamente 475 horas, ya que a  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  es suficiente para que la SCC tenga lugar según estudios previos [9].

La máquina traccionadora usada para este ensayo se detalla en el apartado 2.5.1.

Estos ensayos se llevaron a cabo en condiciones de bajo oxígeno (<10ppb), también denominadas condiciones desaireadas, para disminuir el papel del oxígeno en los procesos de corrosión en SCW [13], reduciendo así el número de variables del ensayo y, en medida de lo posible, asemejarse a las condiciones de operación de los LWR. Además, tampoco se añade Hidrógeno al medio, ya que aunque existen trabajos al respecto [14], no es bien conocido su papel en los procesos de SCC en SCW y tampoco está definido su uso en operación.

## **1.6 Motivación del trabajo**

El SCWR es una de las opciones con más futuro dentro de la Generación IV. Sus similitudes con los reactores de agua ligera y el uso del agua supercrítica como refrigerante permitirá conseguir mejores rendimientos energéticos mediante procesos más seguros. A pesar de todas sus ventajas, aún no se conoce en profundidad cuál es el efecto del SCW en los procesos de corrosión que se prevé tendrán lugar en los materiales estructurales del SCWR.

En este trabajo se estudia el comportamiento a SCC de un acero 316L en condiciones de operación simuladas de un SCWR. Además se llevó a cabo ensayos en agua líquida y vapor para buscar similitudes de estos procesos en las tres fases del agua. Este trabajo es el inicio de una línea de investigación que se pretende que en el futuro aporte información útil a los diseñadores e ingenieros que desarrollan este concepto de reactores nucleares y, profundice en el entendimiento de los procesos de corrosión en agua supercrítica. Además, estos resultados se presentarán dentro de la tarea 6.2 del proyecto europeo MEACTOS [10] financiado por el Horizonte 2020, en la cual se llevarán a cabo ensayos en SCW y agua líquida. La intención es que los resultados aquí reflejados ayuden en la interpretación de los resultados del proyecto.

## **1.7 Marco regulador y socioeconómico**

En este apartado se tratarán los aspectos legales que cualquier conjunto de actividades dedicadas a un fin como este proyecto de investigación ha de tratar. Se especificarán las normas relativas a la maquinaria empleada y los posibles riesgos del operario al maniobrar con ellas. Por otro lado, también se comentarán los costos de la investigación que se ha llevado a cabo y el impacto social que tendría si la contribución que se pretende hacer con este proyecto diese lugar a una situación real en la que el reactor de agua supercrítica se construyera finalmente.

### 1.7.1 Normativa

Se pasa a enumerar la normativa necesaria para realizar este trabajo.

#### Directivas

- Directiva 2014/31/UE: Instrumentos de pesaje de laboratorio.
- Directiva 2014/32/UE: Instrumentos de medidas longitudinales de laboratorio.

#### Normas

- UNE-EN ISO 12100:2012: Normativa para las diferentes máquinas empleadas.
- UNE-EN 1993-1-4: Normativa dedicada a los aceros inoxidables.
- UNE-EN 61010-1:2011: Equipos electrónicos de medida en un laboratorio.

#### ASTM (American Society for Testing Materials)

- ASTM E3 84-99: Mediciones de dureza para la mayoría de metales.
- ASTM E8: Ensayos de tracción para caracterización mecánica del material.
- ASTM E407-99: Ataques químicos para revelar información de la muestra.
- ASTM E112-96: Medición del tamaño de grano mediante análisis de imagen.

### 1.7.2 Análisis de riesgos

El análisis de riesgos es un proceso iterativo que se realiza sobre una o varias máquinas basándose en la norma UNE-EN ISO 12100:2012 y está dividido en varios apartados que se pueden ver en la figura 9 [\[15\]](#).

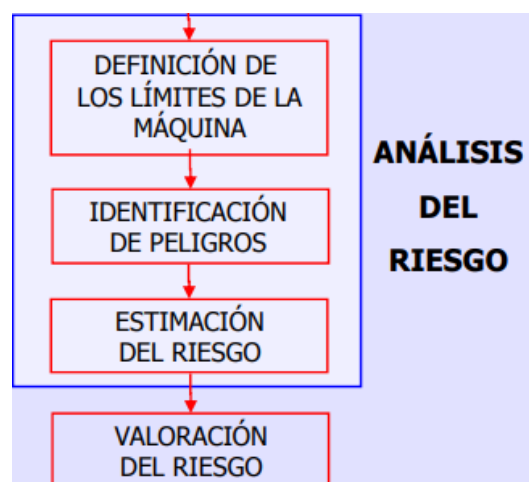


Fig. 9 Pasos en el análisis de riesgos.

Se pasará a realizar un análisis de riesgos del conjunto de elementos que forman el circuito supercrítico explicado en el apartado 2.5.1.

Los límites del ciclo supercrítico se dividen en límites de espacio, límites de utilización y límites de tiempo.

Durante la construcción del ciclo se intentó colocar todos los elementos de la manera más compacta posible y se hizo pensando en facilitar el acceso a cualquiera de ellos para cualquier operación de mantenimiento, por lo que no existe gran limitación espacial antes del ensayo. Una vez se ha puesto el ensayo en marcha, es necesario la colocación de unas mamparas de protección para aislar las zonas de elevada temperatura del resto de operarios. Estas mamparas sí limitan el espacio de maniobrabilidad.

En cuanto a la utilización del circuito supercrítico, los límites se basan en la calibración de cada uno de los elementos que componen el ciclo previo al inicio del ensayo, ya que es necesario personal cualificado para ello. Una vez comienza el ensayo, no existe mayor limitación que la de comprobar mediante software que todo funciona correctamente. Sin embargo, para ensayos de duración media o larga se requiere la intervención de un empleado formado para la manipulación de las bombonas de gas, o la limpieza del sensor de oxígeno.

En cuanto a la limitación temporal, la longevidad del circuito supercrítico se estima larga y duradera gracias a la existencia de recambios de cualquier parte del ciclo. Sin embargo, existen algunos elementos que por su funcionamiento ven su vida útil más perjudicada durante los ensayos y que es necesario cambiar cada cierto tiempo. Es el caso del sensor de oxígeno que se daña fácilmente con los restos de la reacción de reducción-oxidación que ocurre en su interior y la junta de dilatación térmica, que se ve muy afectada por la fatiga térmica a la que se ve expuesta en cada ensayo.

En cuanto a la identificación de peligros, éstos se pueden clasificar en peligros mecánicos, peligros eléctricos y peligros térmicos.

Peligros mecánicos:

- Aplastamiento de un miembro al cerrar la tapa de la autoclave.

Peligros eléctricos:

- Descarga eléctrica por mal aislamiento de los cables de los diferentes sensores del ciclo.
- Descarga eléctrica por fuga de agua de la autoclave hacia los elementos eléctricos.

Peligros térmicos:

- Contacto con cualquiera de los precalentadores o con la resistencia eléctrica de la autoclave.

En la tabla 1.2 se puede ver un resumen de la estimación de riesgo realizada, mientras que en la tabla 1.3 se detalla la valoración que se ha hecho para cada riesgo.

TABLA 1.2 ESTIMACIÓN DEL RIESGO DEL CIRCUITO SUPERCRÍTICO

PELIGRO	GRAVEDAD/EXTENSIÓN	DURACIÓN DE EXPOSICIÓN	PROBABILIDAD DE QUE OCURRA/POSIBILIDAD DE EVITARLO
Aplastamiento por tapa	Seria/Una persona	Durante funcionamiento	Media-Alta/Alta
Descarga eléctrica por mal aislamiento de cables	Seria/Una o varias personas	Ocasional	Media/Alta
Descarga eléctrica por fuga de agua	Seria/Una o varias personas	Ocasional	Baja/Media
Contacto con calentadores	Ligera/Una persona	Durante funcionamiento	Media-Alta/Media

TABLA 1.3 VALORACIÓN DEL RIESGO DEL CIRCUITO SUPERCRÍTICO

PELIGRO	PROBABILIDAD/ CONSECUENCIAS	TIPO DE RIESGO	MEDIDAS
Aplastamiento por tapa	Media/Extremadamente dañino	Riesgo Importante (I)	Colocación de tacos de madera para hacer tope
Descarga eléctrica por mal aislamiento de cables	Baja-Media/Dañino	Riesgo Moderado (MO)	Asegurarse de que el aislamiento es correcto antes de iniciar ensayo
Descarga eléctrica por fuga de agua	Baja/Dañino	Riesgo Tolerable (TO)	Comprobar que no hay fugas antes de encender bombas
Contacto con calentadores	Media-Alta/Ligeramente dañino	Riesgo Moderado (MO)	Usar malla de fibra de vidrio para aislar el calor

### 1.7.3 Efecto social y económico

Son numerosos los países que están contribuyendo al estudio para la futura construcción del reactor de agua supercrítica, ya que la energía nuclear es una de las mayores fuentes de energía eléctrica del mundo, y cualquier avance que suponga reducir pérdidas y gastos dará lugar a una situación beneficiosa. Este reactor podría generar aproximadamente unos 1700 MWe [9] por los 1000 MWe que generan los reactores actuales y su longevidad sería mayor. Las cantidades económicas en cuanto a construcción serían menores a las de los PWR y los BWR al ser los SCWR más pequeños. Además se reducirían los altos costes de mantenimiento debido a la corrosión del material y el impacto ambiental también sería inferior al generarse menos residuos.

### 1.7.4 Presupuesto

En la tabla 1.4 se muestra un resumen del presupuesto que se utilizó para la realización del estudio.

TABLA 1.4 PRESUPUESTO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO

ELEMENTO	CANTIDAD	UNIDADES	CANTIDAD TOTAL
Acero AISI 316L	Disponible en CIEMAT	500gr	0€
Corte de muestras	90€/muestra	6 muestras	540€
Uso Microscopio SEM	33€/hora	8 horas	264€
Operario Microscopio SEM	51€	8 horas	51€
Uso Ciclo Supercrítico	0,72€/hora	1428h 22 min	1028,42€
Cambio del sensor de Oxígeno	7.000€	1 cambio	7.000€
Cambio de la junta de dilatación térmica	700 €	1 cambio	700€
Bombonas de Argón	300€	4 bombonas	1200€
Bombonas de Nitrógeno	150€	2 bombonas	300€
El total de todos los gastos fue de 11.083,42 €			

### **1.7.5 Patentabilidad**

En cuanto a patentabilidad, este trabajo trata de aportar conocimientos que permitan optimizar el uso de materiales en el diseño, construcción y uso de un reactor nuclear refrigerado por agua supercrítica. Debido a ello, y al estudio que se hizo sobre los procesos de corrosión en éstos, el proceso de creación de nuevos materiales (o recubrimientos) que traten de evitar los procesos de degradación estudiados en este trabajo sí que podrían ser patentados.



## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Material estudiado

Para la realización de este trabajo se ha empleado un acero inoxidable austenítico tipo AISI 316L.

Este material es usado comúnmente en la fabricación de componentes internos de los reactores de agua ligera (LWR) y es un firme candidato para ser utilizado en la construcción del SCWR.

En la tabla 2.1 se muestra la composición de dicho acero.

TABLA 2.1 COMPOSICIÓN DEL ACERO AISI 316L ESTUDIADO EN ESTE TRABAJO (% EN PESO)

	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Ti
<b>316L</b>	--	0,020	0,14	17,39	--	Bal.	1,28	2,20	0,020	11,49	0,032	0,001	0,45	--

### 2.2 Obtención de las muestras

Para obtener las muestras que se emplearon en los ensayos, se partió de una muestra de tracción fabricada de AISI 316L, disponible de un trabajo anterior de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT (Fig 10A).

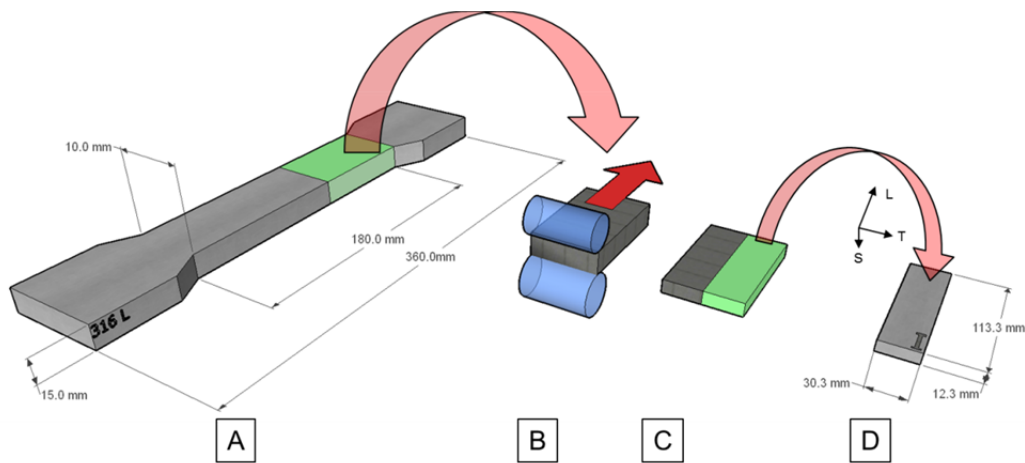


Fig. 10 A) Pieza de partida B) Corte, Tratamiento térmico y laminado C) Corte D) Bloque del que se obtuvieron las muestras.

Es necesario destacar que de este bloque sólo se mecanizaron las muestras ensayadas en vapor, las 4 restantes (las de agua líquida y las de agua supercrítica) estaban previamente disponibles.

A este bloque se le aplicó un tratamiento térmico a 1050°C, durante 20 minutos y fue posteriormente enfriado en agua (Fig 10B) para relajar tensiones, eliminar carburos en caso de que los hubiese y homogeneizar la microestructura.

Posteriormente, se le aplicó una deformación en frío mediante laminación con una reducción del espesor aproximada del 20% en 3 pasadas (Fig 10C). Este proceso de laminación se realizó en la empresa ACERINOX.

Como se comentó en la *Introducción* [5], esta deformación en frío aumenta la susceptibilidad del material al fenómeno de corrosión bajo tensión (SCC) y permitirá llevar a cabo los ensayos de corrosión bajo tensión en un tiempo razonable para la realización de este trabajo.

Una vez realizado el laminado, la placa se cortó de nuevo hasta las dimensiones indicadas en la Fig 10D. Las dimensiones de las muestras se pueden ver en detalle en la Fig 11.

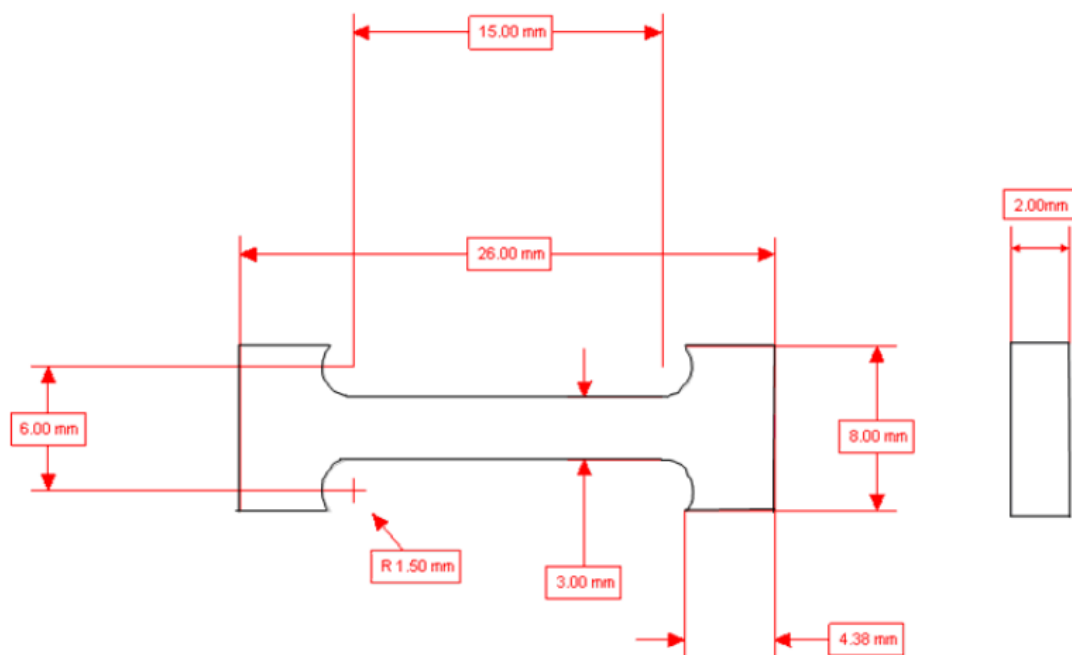


Fig. 11 Plano de las dimensiones de las muestras de acero AISI 316L para los ensayos de tracción/SSRT.

Se eligió esta geometría para las muestras porque son pequeñas y planas, lo cual permite una fácil maniobrabilidad y colocación en la autoclave, favorece la preparación superficial y son más fáciles de analizar mediante diferentes técnicas de análisis.



Fig. 12. Muestras colgadas en las mordazas en el interior de la autoclave

Otra ventaja de este diseño es que las muestras quedan colgadas directamente de las mordazas (Fig. 12) por lo que no son necesarios pasadores, que pueden ser un problema a altas temperaturas si no se elige bien el material.

El mecanizado de las muestras se realizó mediante corte por electroerosión (EDM) el cual permite obtener muestras con geometrías complejas.

Se decidió cortar todas las muestras en la misma dirección para evitar que, al hacerlo en diferentes direcciones, la presencia de posibles texturas producidas por la laminación pudieran influir en la respuesta del material a corrosión en agua supercrítica.

La dirección escogida fue la longitudinal (L), que coincide con la de la laminación previa (ver Fig 13)



Fig. 13 Detalle del bloque del que se obtuvieron las muestras.

### 2.3 Preparación de las muestras

Para obtener resultados congruentes y que posteriormente sea más sencillo examinar las muestras, es necesario preparar ambas superficies de cada muestra antes de realizar el ensayo. Por otro lado, al preparar ambas caras por igual se tiene más superficie ensayada y, teóricamente, la misma probabilidad de que se dé la SCC en una cara u otra.

Las muestras se pulieron sucesivamente hasta llegar a un acabado espejo (conseguido mediante sílice y alúmina y un tamaño de partícula aproximado de 0.01 micras).

Las muestras con este acabado son fáciles de analizar antes y después del ensayo, mediante técnicas microscópicas. Además, se eliminan las tensiones, las imperfecciones y el posible material aportado durante el corte por electroerosión, variables que podrían influir en los procesos de agrietamiento del material.

A continuación, se describe paso a paso el procedimiento que se siguió para la preparación de las muestras (Tabla 2.2).

TABLA 2.2 PASOS PARA EL DESBASTADO Y PULIDO DE LAS MUESTRAS

PASOS	VELOCIDAD (rpm)	TIEMPO (s)
LIJA 600	150	180
LIJA 1200	150	180
PAÑO 6 $\mu\text{m}$	300	180
PAÑO 1 $\mu\text{m}$	300	180
GEL ALÚMINA	200	60
GEL SÍLICE	200	60

Para finalizar, la calidad del acabado se examinó mediante un microscopio óptico, que se describirá con más detalle en el apartado 2.4.1.3.

La máquina de pulido usada para todas las operaciones de preparación superficial es un modelo ROTOPOL-35 de la empresa Struers.



Fig. 14. Foto de la máquina usada para el proceso de preparación superficial.

Tras la preparación superficial se marcaron las cabezas de las muestras con un punzón. Este proceso se hizo cuidadosamente para no estropear su superficie. La nomenclatura de las muestras se resume en la Tabla 2.3.

TABLA 2.3 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

FASE DEL AGUA EN EL ENSAYO	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS
Agua líquida	1, 2
Vapor	V1, V2
Agua supercrítica	S1, S2

Además, todas las muestras fueron medidas varias veces para asegurar que el corte se realizó correctamente y se consiguieron las dimensiones deseadas.

La medida que indica la deformación longitudinal que sufren las muestras al ser traccionadas es la distancia entre centros, que teóricamente es de 15mm (Fig. 11). Las medidas reales obtenidas se resumen en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4 DISTANCIA ENTRE RADIOS DE LAS MUESTRAS

MUESTRA	DISTANCIA ENTRE CENTROS (mm)
1	14,904
2	14,994
V1	15,003
V2	15,004
S1	14,864
S2	14,962

Todas las medidas de longitud y espesor se obtuvieron gracias al espectrógrafo modelo Nikon Profile Projector V12 que se encuentra en el CIEMAT (Fig.15).

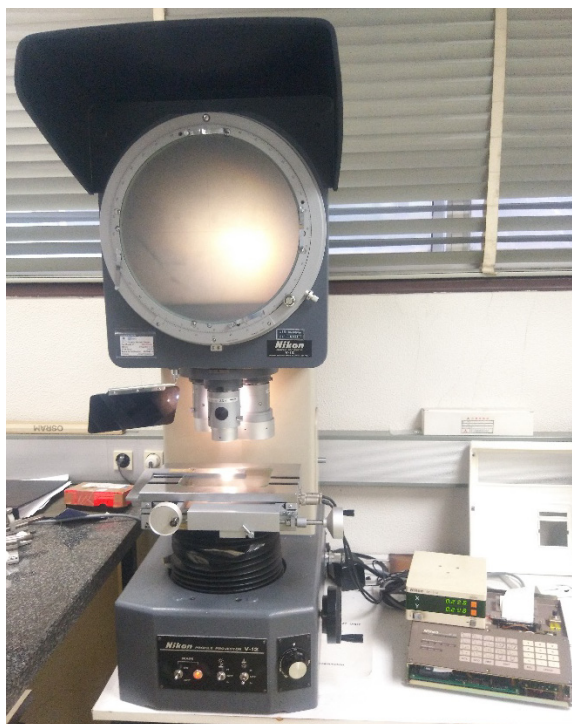


Fig. 15 Foto del espectrógrafo Nikon Profile Projector V12 usado para medir longitudes y espesores de las muestras.

## **2.4 Estudio del material antes y después de los ensayos**

A continuación se pasará a describir las diferentes técnicas y procedimientos usados para la caracterización del material antes y después de los ensayos.

### **2.4.1 Estudio microestructural**

En este apartado se explica la determinación del tamaño del grano y los microscopios usados para el estudio microestructural.

#### **2.4.2.3 Determinación del tamaño de grano**

Para obtener información sobre el límite de grano de un acero, se suele cortar y pulir una de las caras del material para posteriormente atacarla con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) con objeto de revelar los detalles de la microestructura que se quieran estudiar. Tras esto, los límites de grano son observables como líneas en dos dimensiones que en la realidad son parte de la estructura tridimensional del grano. Estos planos describen la geometría del grano, objeto de estudio que ha tomado gran importancia en los últimos años (Randle 2010 [\[16\]](#) y Jones 2008 [\[17\]](#)).

##### **2.4.1.1 Microscopio Electrónico de Barrido**

Para la caracterización microestructural del material se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo HITACHI® SU6600 (Fig.16).

Este equipo dispone de detectores de electrones retrodispersados, de electrones secundarios de rayos X (EDX) y de electrones transmitidos (STEM). También cuenta con un detector de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) que no se usó en el estudio que se trata.

En este apartado, se empleó el detector de electrones retrodispersados, que permite obtener fotos muy detalladas de la superficie de las muestras ensayadas.



Fig. 16 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) utilizado en este trabajo.



#### 2.4.1.2 Criterio seguido para identificación de grietas por SCC en las muestras

Para la identificación de grietas se siguió un criterio similar al empleado en el proyecto europeo MICRIN+ (Mitigation of Crack Initiation Grant Agreement 604965) financiado por el Séptimo Programa Marco y en el que la División de Materiales Estructurales del CIEMAT participó.

Dicho criterio se basa en 3 puntos que se resumen en la tabla 2.5.

TABLA 2.5 CRITERIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE GRIETAS

FOTOGRAFÍAS	MORFOLOGÍA GRIETA	TAMAÑO GRIETA
Se realizan 30 fotografías de manera aleatoria por toda la superficie de la muestra a 1000x y, en caso de considerarlo necesario, se obtendrá alguna foto en detalle de las grietas.	La geometría de la grieta es sinusoidal (en zigzag) y siempre en dirección perpendicular a la carga aplicada o inclinada un máximo de 45° con respecto a ésta.	Sólo se considera grieta si el tamaño es igual o superior a 20 micras. Si es menor se considera como precursor de grieta, pero no influye en el número de grietas encontrado en dicha superficie.

En la Fig.17 puede verse un ejemplo de la utilización de dicho criterio.

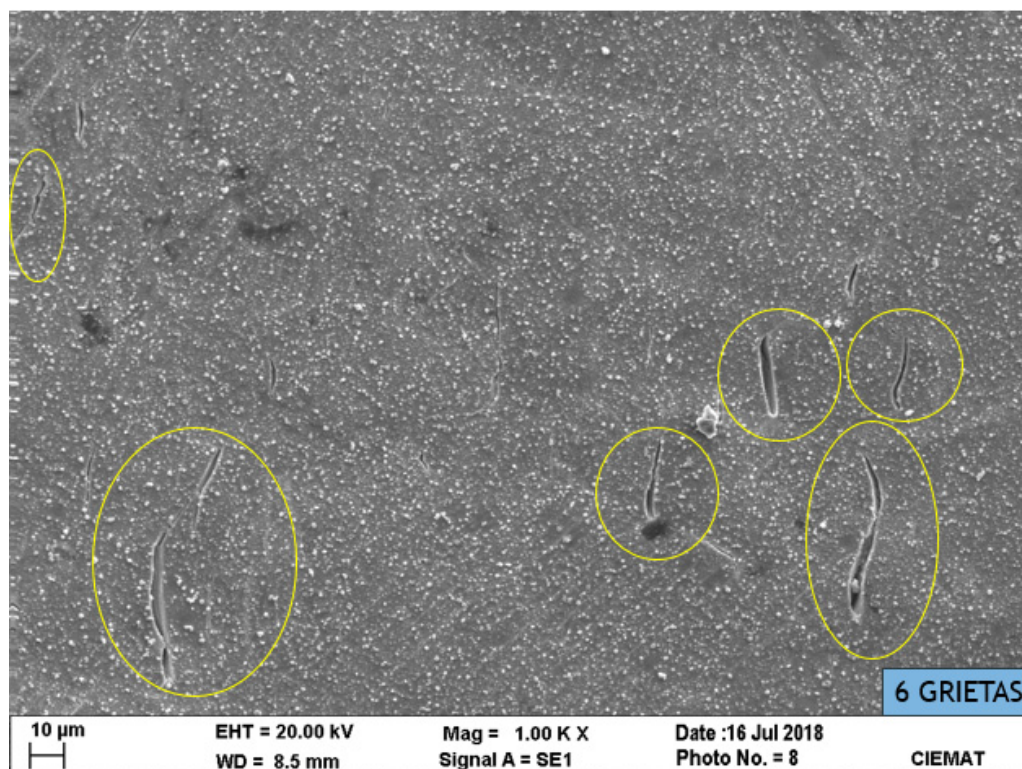


Fig. 17 Ejemplo de la determinación de grietas (foto obtenida de la superficie de una muestra ensayada en agua líquida). Sólo se tienen en cuenta las mayores a 20 micras para los cálculos de densidad de grietas.



### 2.4.1.3 Microscopio Óptico

El microscopio óptico (MO) se utilizó para asegurar que el acabado superficial tras los procesos de pulido y desbaste inicial fuera el deseado. También se empleó para determinar el tamaño de grano.

El que se usó para este proceso fue un OLYMPUS® VANOX-1 AH-2, que permite trabajar entre 50 y 800 aumentos (Fig. 18).



Fig. 18 Microscopio Óptico usado para comprobar el acabado superficial buscado para los ensayos.

### 2.4.2 Caracterización mecánica de las muestras

Se pasa a describir los procesos para obtener los valores de las propiedades mecánicas y la dureza.

#### 2.4.2.1 Ensayos de tracción

El acero AISI 316L usado en este ensayo fue caracterizado mecánicamente mediante un ensayo de tracción siguiendo la norma [ASTM E8] en la máquina usada en los SSRT (Fig. 25).

Las muestras se colocarán en las mordazas de igual manera que en los ensayos SSRT con la salvedad de que no se cerrará la tapa de la autoclave ni se activarán el resto de elementos del circuito. La velocidad de deformación para el ensayo de tracción será en todos los casos de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Este tipo de ensayos proporciona tanto propiedades de la resistencia del material (resistencia a tracción y límite elástico), como propiedades de ductilidad (alargamiento y reducción de área). Los resultados obtenidos se muestran en el apartado 3.1.1.

#### 2.4.2.2 Microdureza

Se realizaron también medidas de dureza Vickers (HV) siguiendo la norma [ASTM E384-99], que permite medir la dureza de la gran mayoría de metales. Para realizar esta medida de dureza se procede a hundir en el material una punta de diamante con forma de pirámide de base cuadrada con ángulos de  $136^\circ$  entre las caras de la pirámide (Fig.19).

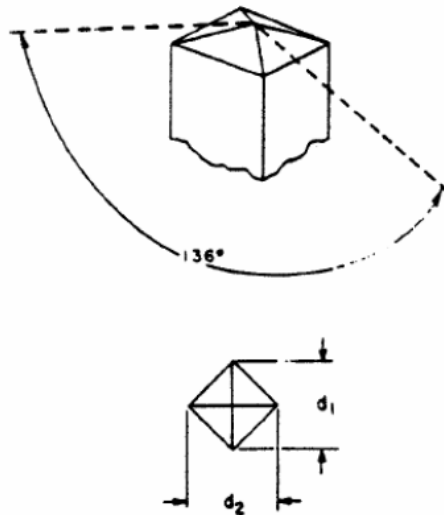


Fig. 19 Determinación de la dureza Vickers (HV) mediante la medición de las diagonales de la punta de diamante.

Esta medida de dureza se contabiliza con el denominado número Vickers (n), que se obtiene de dividir la fuerza aplicada por la punta de diamante entre la superficie de la huella en el material que deja la punta, que se obtiene midiendo la diagonal de la huella.

Se puede ver en la siguiente fórmula matemática la expresión anterior:

$$HV = 0,0018544 \times P_2 / d_2^2 \quad (2.1)$$

Donde el resultado de la dureza  $HV$  viene dada en GPa,  $P_2$  es la carga aplicada en Newtons y  $d_2$  la diagonal de la huella en milímetros.

Todo el proceso descrito, se realizó con un microdurómetro INDENTAMENT marca BUEHLER (Fig.20) que permite hacer medidas de dureza variadas (Vickers, Brinell, Knoop) y con cargas que oscilen entre 0,1 y 1 Kg.

Los resultados obtenidos con este microdurómetro aparecen en el apartado 3.1.5.



Fig. 20 Microdurómetro empleado para calcular la dureza Vickers (HV) de las muestras.

## **2.5 Ensayos en el circuito de agua supercrítica**

En este apartado se pasará a describir brevemente el circuito utilizado para desarrollar los diferentes ensayos, así como las características de los mismos.

### **2.5.1 Descripción del circuito**

Los ensayos en agua líquida, vapor y agua supercrítica se llevaron a cabo en un circuito construido específicamente para ello. Dicho circuito se encuentra situado en el Departamento de Materiales Estructurales del CIEMAT y ofrece la posibilidad de realizar ensayos SSRT y de oxidación.



Fig. 21 Circuito de agua supercrítica situado en el Departamento de Materiales del CIEMAT.

El circuito de agua supercrítica está construido en acero inoxidable austenítico 316 y está compuesto principalmente por una bomba dosificadora, dos precalentadores, un intercambiador de calor, un sensor de oxígeno, un refrigerador y un regulador de presión. En la Figura 24 se puede ver la situación de cada elemento en el circuito y en la Tabla 2.7 su referencia.

El circuito cuenta con una autoclave con una capacidad de 3,5 litros fabricada de aleación base níquel 625. Dicha autoclave es capaz de soportar condiciones de trabajo exigentes, con unos valores máximos de 30MPa y 550°C. Las condiciones de diseño son de 34,5 MPa y 600°C.

El calentamiento se realizará mediante dos resistencias en forma de U acopladas al cuerpo de la autoclave con una potencia total de 6000 W.

En la parte inferior de la autoclave se encuentran cada uno de los ejes que son desplazados hacia abajo por la acción de un motor. Además, se encuentran unidos a una célula de carga (con 2.500 Kg de capacidad máxima) por su parte inferior que, a medida que flexa, da la medida de la carga en Kg ejercida en cada momento. También se encuentran aquí los encoder ópticos de desplazamiento, que darán medidas del movimiento.

Para medir el desplazamiento vertical de cada eje, éstos son conectados a un transformador lineal/Linear Variable Differential Transformer (LVDT). Los LVDT fueron calibrados antes de iniciar el ensayo tal y como se ve en la Figura 22 mediante un captador digital de posición.



Fig. 22 Captador digital de posición (reloj comparador) usado para calibrar los ejes de la autoclave.

Este tipo de sensor de desplazamiento usa el campo magnético inducido por un tubo de metal al introducirse en un solenoide. A medida que el tubo va entrando, el campo que induce el canal primario al secundario va variando y la señal que indica el desplazamiento cambia. En la figura 23 se muestra su funcionamiento.

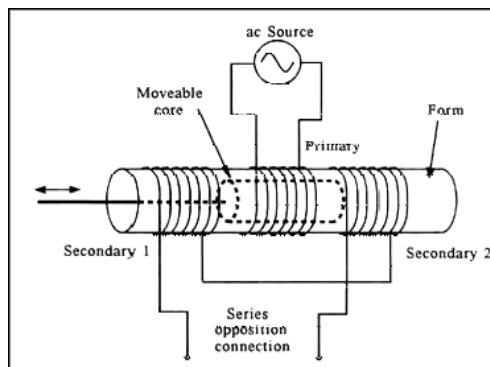


Fig. 23 Dibujo explicativo del funcionamiento de un LVDT.

En el circuito supercrítico se pueden llevar a cabo hasta cuatro ensayos SSRT simultáneos (ver NOTA) que son controlados mediante programas diseñados específicamente para el circuito. Dichos programas fueron diseñados mediante LABVIEW en el CIEMAT.

NOTA: Dos de los ejes disponibles estaban siendo reparados y a la espera de los repuestos. Para no demorar el trabajo se tomó la decisión de usar los dos ejes disponibles: eje 1 y eje 4.

En la figura 24 se puede apreciar mejor la distribución del circuito.

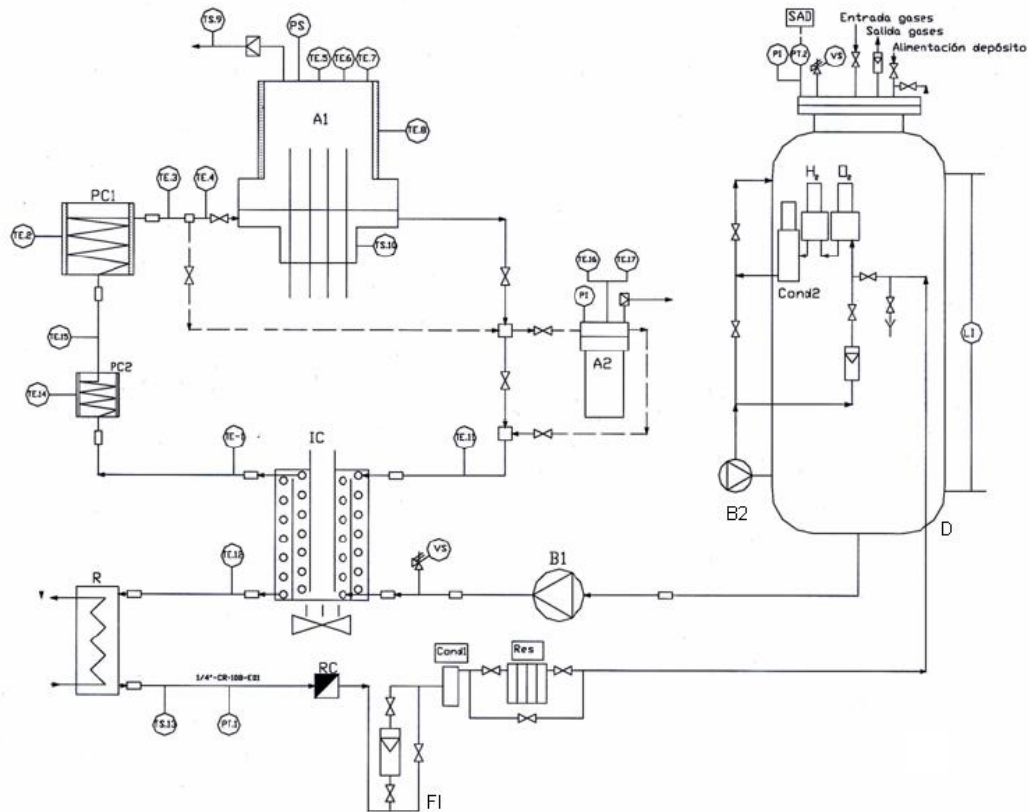


Fig. 24 Plano de la distribución de cada elemento del ciclo de agua supercrítico del CIEMAT.

TABLA 2.6 ELEMENTOS DEL CIRCUITO DE AGUA SUPERCRÍTICA

Autoclave	A1
Bomba dosificadora	B1
Bomba de recirculación	B2
Depósito	D
Intercambiador de calor	IC
Indicador de nivel	LI
Medidor de oxígeno	O2
Precalentador	PC1, PC2
Refrigerador	R
Regulador de contrapresión	RC
Tuberías	-
Termopar	TE



### 2.5.2 Ensayos SSRT en agua líquida, vapor y agua supercrítica

Tras posicionar las muestras en los ejes tal y como se muestra en la Figura 25, se pasa a preparar el circuito. Para ello, es necesario acondicionar el agua del tanque ajustando la concentración de oxígeno a la fijada para los ensayos ( $<10\text{ppb}$ ) mediante el borboteo de Argón. Se cierra la autoclave ajustando el par de cierre para evitar cualquier tipo de fuga, se aumenta poco a poco la presión del circuito y se fija la curva de temperatura que seguirá la resistencia acoplada a la autoclave para calentar su interior.

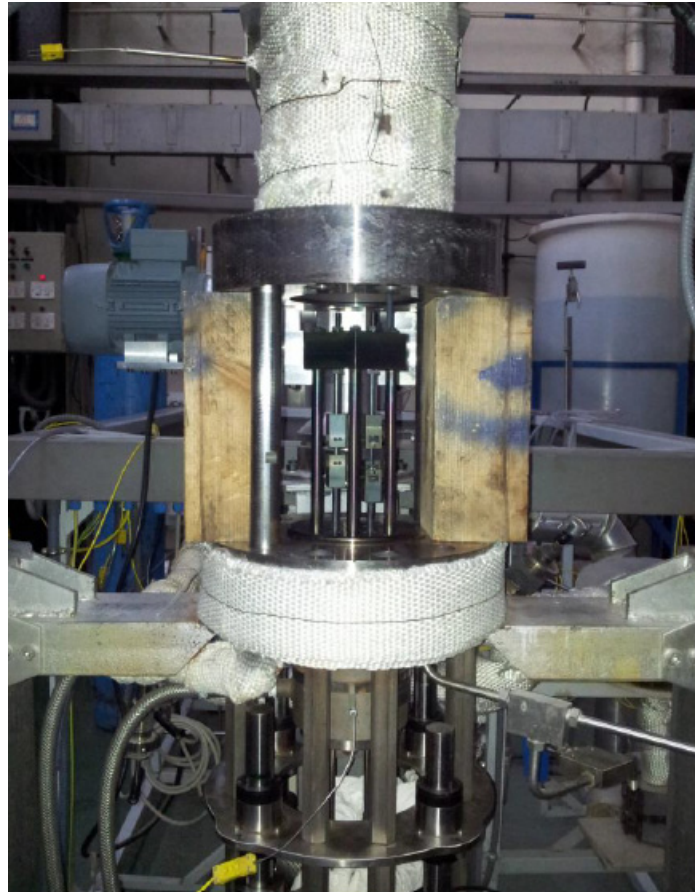


Fig. 25 Foto de la autoclave usada para los ensayos SSRT.

Como se explicó en la *Introducción*, el objetivo de este trabajo es el de comparar el comportamiento del material en un ensayo SSRT en agua líquida, vapor y agua supercrítica.

A continuación se indicarán las condiciones de cada ensayo (Tabla 2.8), así como la denominación de las muestras ensayadas en cada uno de ellos.

TABLA 2.7 CONDICIONES DE LOS ENSAYOS SSRT DE LAS MUESTRAS DE ACERO AISI 316L

Muestra	Fase del agua	Eje	P. (MPa)	Temp. (°C)	t.ensayo (h)
1	Líquida	1	25	350	475
2	Líquida	4	25	350	475
V1	Vapor	1	10	400	475
V2	Vapor	4	10	400	475
S1	Supercrítica	1	25	400	475
S2	Supercrítica	4	25	400	475
Caudal: 4 L/h Velocidad de deformación: $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [O <sub>2</sub> ] < 10 ppb → Desaireado					



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Resultados

Tras la realización de los ensayos y la recopilación de datos antes, durante y después de ellos, se pasa a exponer los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas. Los resultados comprenden el análisis de las curvas tensión-deformación y el análisis de la susceptibilidad del acero AISI 316 L mediante el cálculo de la densidad y la longitud promedio de las grietas que se han formado en agua líquida, vapor y SCW.

##### 3.1.1 Dureza, microestructura y propiedades mecánicas del material sin deformar

Para la dureza, se aplicó la carga de 1000gr en 16 puntos diferentes de la cabeza de una de las muestras que no se llegó a ensayar. El valor promedio de los 16 valores obtenidos de dureza Vickers HV (explicada en el apartado 2.4.2.2) es de **267,1**.

En cuanto al tamaño de grano, se atacó con ácido nítrico (apartado 2.4.2.3) una porción del bloque de acero AISI 316 L usado para obtener las muestras y se obtuvo un tamaño de grano de **3,88 (G)** que equivale a un diámetro de grano aproximado de **98 micras**. En la figura 26 se puede observar una imagen de la morfología de la microestructura del material.

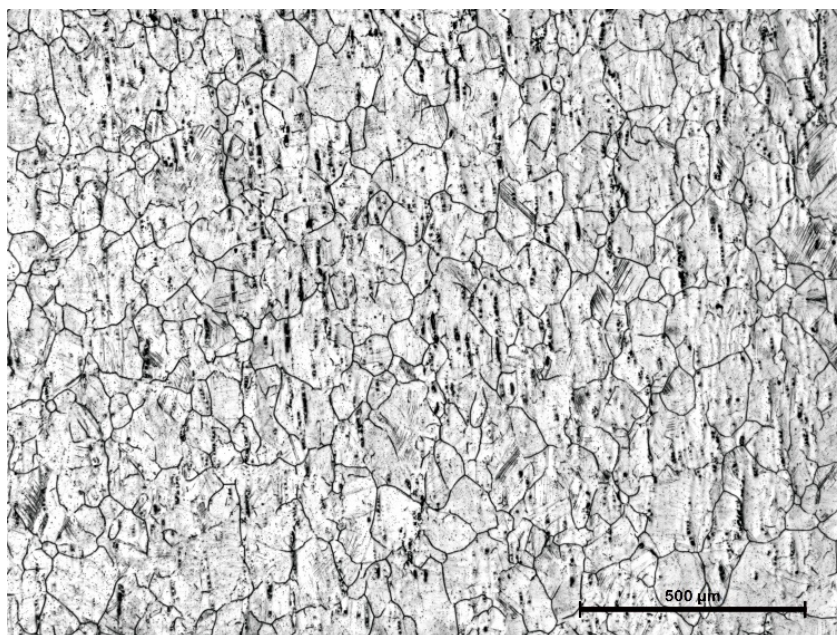


Fig. 26 Foto de la microestructura del acero AISI 316 L empelado en este trabajo.

Se aprecian zonas de deslizamiento debidas a la deformación sufrida por la laminación del bloque. Las bandas negras son debidas a la ferrita formada.

En la tabla 3.1 pueden verse las propiedades mecánicas del material sin deformar.

TABLA 3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO AISI 316 L A TEMPERATURA AMBIENTE

Material	Condición	Predeformación (%)	Ys (MPa)	UTS (MPa)
316 L	Estado de recepción	0	232	566
316 L	Predeformado	20%	660	790

### 3.1.2 Análisis de las curvas tensión-deformación y de las muestras tras los ensayos

Se ensayaron un total de 6 muestras (2 por ensayo), por lo que se obtuvieron 6 gráficas que relacionan el aumento de la tensión de tracción con el aumento de la deformación longitudinal.

En la figura 27 y tras aplicar ligeras correcciones para llevar a cabo un correcto análisis de los datos recopilados, se pueden ver las 6 gráficas de los 3 ensayos realizados.

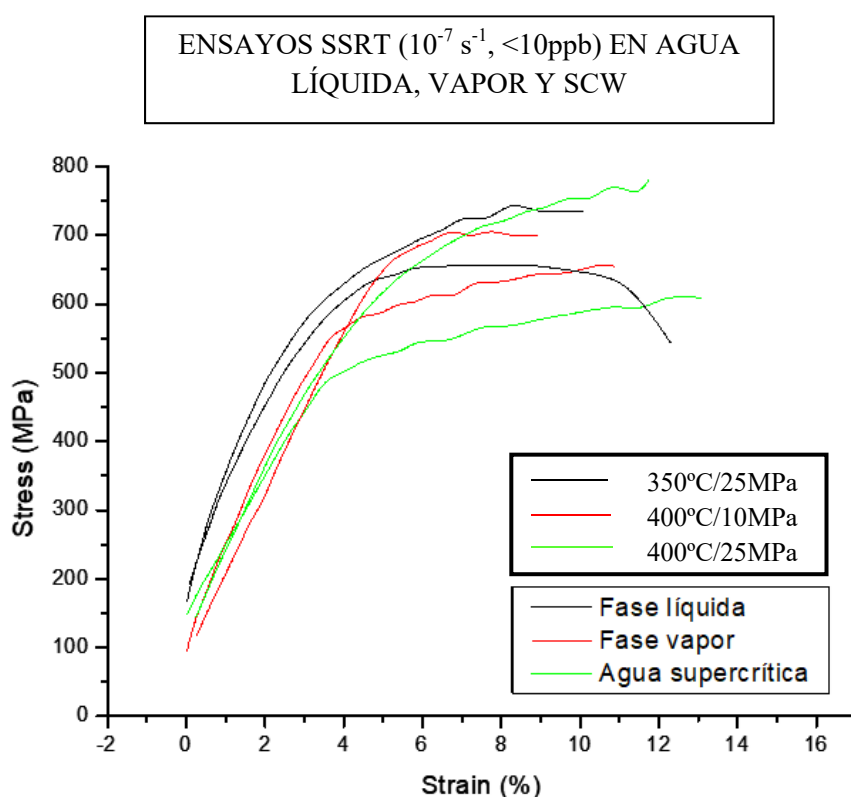


Fig. 27 Curvas tensión-deformación de las 6 muestras ensayadas clasificadas por colores en función de las propiedades del ensayo.

La región elástica de todas las curvas (recta lineal) es muy similar en todos los casos. Este comportamiento es el esperado, ya que en todos los casos se trata del mismo material y no será hasta llegar a la zona plástica cuando se inicie el proceso de agrietamiento del material por SCC.

Debe indicarse en este punto, que los ensayos se comenzaron con las muestras precargadas para mantener su alineación con las mordazas y asegurar el buen acoplamiento mordaza-muestra para que la carga comience a transmitirse a las muestras justo cuando se activen los motores. Pequeñas variaciones en la carga tomada como cero o iniciación del ensayo dan lugar al desplazamiento observado en la zona elástica.

Las variaciones en el valor del límite elástico (tabla 3.2) pueden ser debidas al efecto de la temperatura que es diferente para cada ensayo. Como se ve en la figura 28, a medida que la temperatura del ensayo aumenta, el límite elástico disminuye.

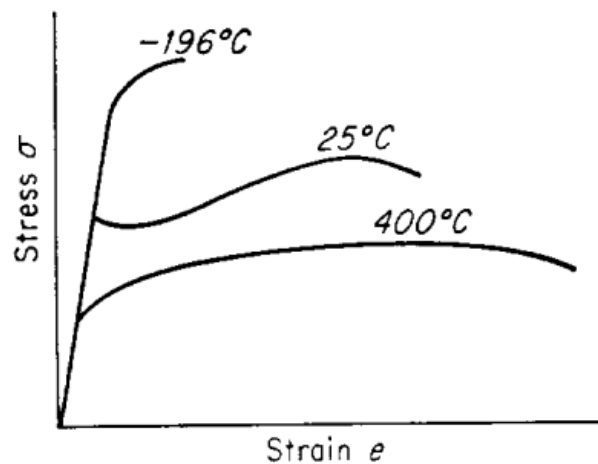


Fig. 28 Curva tensión deformación de un acero al carbón [19] para varias temperaturas.

TABLA 3.2 PARÁMETROS MECÁNICOS TRAS ENSAYOS SSRT

MUESTRA	Módulo de Elasticidad (GPa)	UTS (MPa)	Ys (MPa)	% $\epsilon$	t.ensayo (h)
1	63,464	715	641,536	10,69	498
2	59,780	730*	625,75	3,38	429
V1	60,640	No rompió	623,913	7,75	475
V2	57,534	No rompió	541,374	5,77	475
S1	57,592	No rompió	633,791	2,422	455
S2	63,039	No rompió	540,907	6,3627	455
→ Se recuerda que las muestras V1 y V2 se mecanizaron para este proyecto.					

En la tabla 3.2 se aprecia que aun habiendo estimado un tiempo de 475h, las muestras en agua líquida y en SCW estuvieron un número de horas diferente. Esto se debe a diferentes causas, la muestra 1 se dejó hasta que rompiera para observar en qué momento ocurría la rotura y para poder examinar la superficie de fractura, la muestra 2 se paró justo antes de que rompiera para poder analizar las estricciones sin que se diese la fractura, la S1 y la S2 se pararon a las 455 horas para evitar sobrepasar el límite de horas (475h) al haber un fin de semana justo después.

Cuando se comparan las curvas tensión-deformación obtenidas en cada uno de los ejes (Fig. 29, Fig. 30) se observan comportamientos diferentes en la zona plástica para las probetas que son ensayadas en las mismas condiciones.

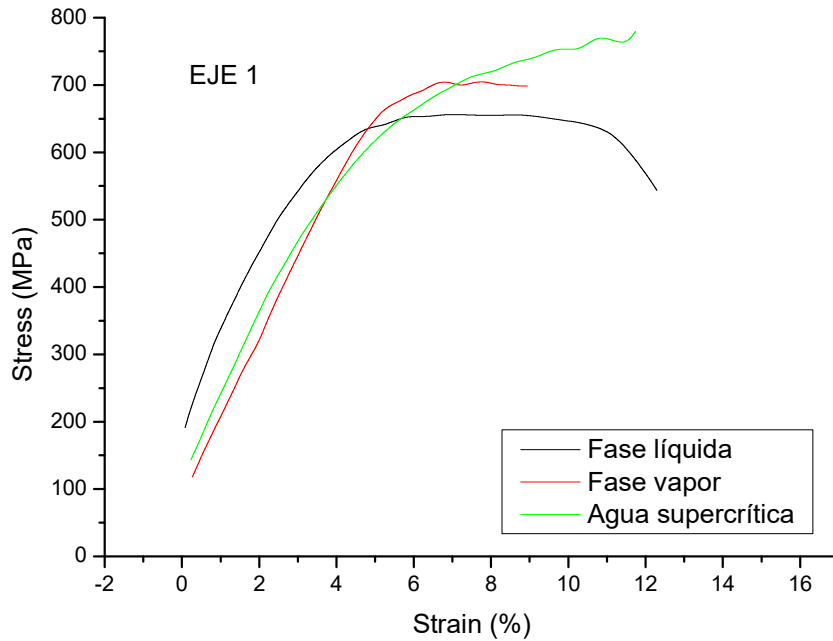


Fig. 29 Curvas tensión-deformación de las muestras correspondientes al eje 1 para cada ensayo.

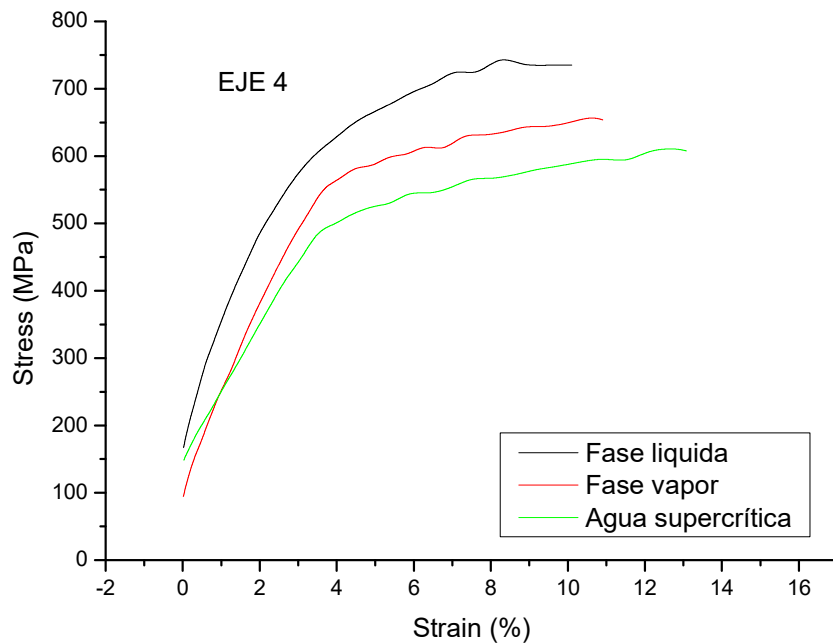


Fig. 30 Curvas tensión-deformación de las muestras correspondientes al eje 4 para cada ensayo.

Teniendo en cuenta que el conjunto eje/LVDT/ENCODER fue calibrado antes del ensayo (Fig. 22, apartado 2.5.1), esta diferencia puede achacarse al proceso de laminación de la placa inicial. El proceso de laminación de una placa facilita la obtención de varias muestras deformadas en un mismo corte y por ello es utilizado en el desarrollo de diferentes proyectos de investigación [10].

Sin embargo, la deformación se distribuye de manera heterogénea en el material tal y como han demostrado diferentes autores [20], aumentando su valor y su profundidad en el número de pasadas (Fig. 10B, apartado 2.2).

Esto puede dar lugar a que las muestras mecanizadas del interior de la placa tengan deformaciones diferentes a muestras situadas en la superficie.

Para tratar de clarificar esta observación, en el ensayo realizado en vapor se utilizaron muestras obtenidas de la superficie (V1) y de la zona media (V2) de la placa, ambas en la misma zona. Como puede verse en la tabla 3.2, los límites elásticos de ambas muestras difieren en 82,54 MPa.

Este resultado encaja con el cálculo realizado por T.Robert [20], en el que se estima mayor deformación en la zona que está en contacto con el rodillo.

En cualquier caso, como se ve en los apartados siguientes, esto no parece enmascarar el efecto del medio sobre el material estudiado.

Las muestras ensayadas en agua líquida (Fig. 31) muestran óxidos de diferente coloración.



Fig. 31 Muestras 1 y 2 tras ensayo en agua líquida. Coloración de óxidos diferente.

Teniendo en cuenta que las condiciones de ensayo y el acabado de las muestras fue igual en ambos casos, es posible que esta diferencia sea debida a un gradiente de temperatura horizontal dentro de la autoclave debido a la mayor cercanía del eje 4 al tubo de entrada de agua. El uso de una autoclave de gran volumen como la disponible en el CIEMAT tiene numerosas ventajas a nivel experimental como el hecho de poder llevar a cabo varios ensayos SSRT al mismo tiempo en las mismas condiciones.

El uso de una autoclave de menor tamaño, como la mayoría de las que existen en Europa, evitaría en parte estos problemas derivados de los gradientes de temperatura pero generaría otros muchos como la multiplicación del tiempo de ensayo, el gasto económico y variaciones en las condiciones de ensayo ya que la autoclave se encontraría en estados diferentes tras cada ensayo. Para minimizar este problema, se eligió un caudal suficientemente bajo (Tabla 2.8) para evitar variaciones de temperatura bruscas pero lo suficientemente elevado como para trabajar en recirculación. Otra posible causa de la diferente coloración de los óxidos podría ser la diferente posición de las muestras de tracción en la placa laminada. La diferente deformación plástica de ambas puede dar lugar a óxidos con diferente composición [21].

En las curvas tensión-deformación procedentes del ensayo en agua líquida se puede observar cómo la curva de la muestra 1 empieza a decaer una vez alcanza su punto más alto. Esto ocurre cuando el material rompe o está a punto de hacerlo. En el caso de la muestra 2 apareció una estricción notoria que, en caso de que el ensayo hubiera continuado, la rotura se habría dado por ese punto.

Por otro lado, la muestra 1 rompió. Este resultado puede ser debido a los procesos de SCC en el material y es especialmente llamativo porque solo ocurre en los ensayos a más baja temperatura, siendo la corrosión un proceso activado térmicamente. Es decir, el material parece más susceptible a SCC en agua líquida que en SCW y en vapor.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Yutaka Watanabe [6] en los cuales, comparando el comportamiento de un acero 316 mediante SSRT a diferentes valores de presión y temperatura, se concluye que en agua líquida el material soporta menos deformación plástica y rompe antes que en la región supercrítica (Fig. 32).

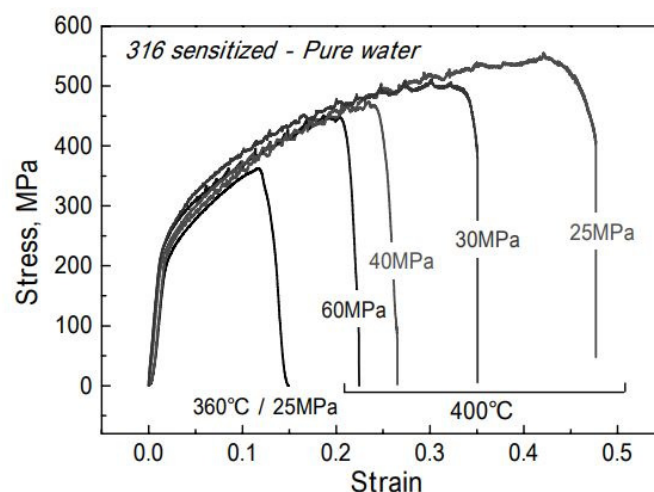


Fig. 32 Curvas tensión-deformación de los ensayos realizados por Y. Watanabe [6] a varias presiones y temperaturas para agua subcrítica y supercrítica.

De las gráficas obtenidas también puede deducirse que la SCC parece superior en agua líquida que en agua supercrítica a pesar de estar a menor temperatura.



Esto coincide con las observaciones realizadas por A. Sáez [9] en su tesis en las que compara el comportamiento a SCC de un acero 316 L (con modificaciones en su composición para simular el efecto de la radiación neutrónica) en agua líquida y agua supercrítica.

Respecto a los ensayos en SCW y vapor estos dieron lugar a curvas tensión/deformación con comportamientos similares aunque no es posible obtener de ellas más información sobre los procesos de corrosión que han tenido lugar.

Como puede verse en la imagen 33 las muestras ensayadas en vapor y SCW muestran también diferente coloración entre ellas.

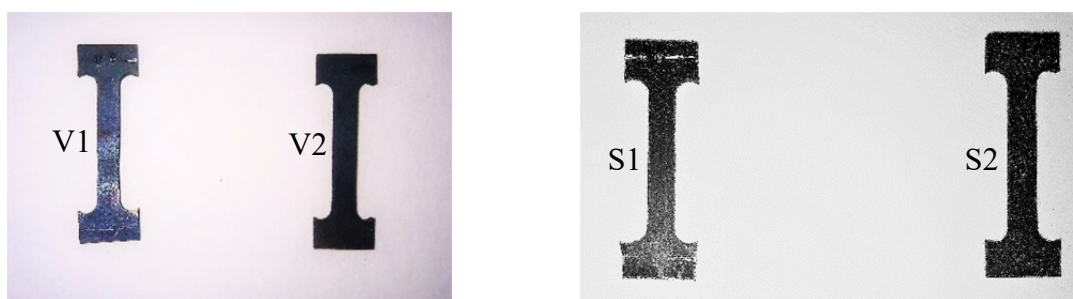


Fig. 33 Comparación entre la coloración de los óxidos superficiales de los ensayos en vapor y en SCW.

Como se comentó anteriormente un gradiente de temperatura en la autoclave o su mayor deformación pueden ser las causas de esta diferencia. Además, la muestra V1, más deformada plásticamente por su situación en la placa, muestra una clara estricción. Por su parte, una de las cabezas de la muestra S1 ensayadas en SCW se deformó durante el ensayo debido, probablemente, a un error durante el corte en el que no se respetó el radio indicado en el plano para esa zona (Fig.11).

Es de esperar que este error en el corte haya afectado al ensayo por lo que los resultados obtenidos de esta muestra deberán ser considerados con precaución e incluso descartarlos. La muestra S2 muestra una ligera estricción en uno de los extremos del fuste de la muestra (Fig. 34).

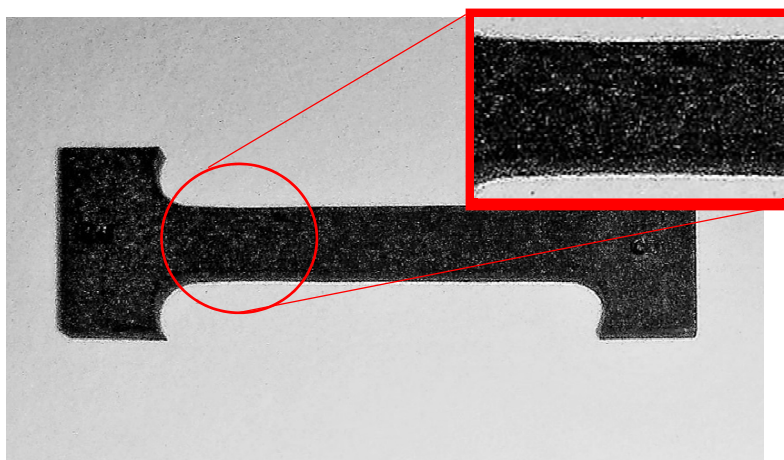


Fig. 34 Estricción en la muestra S2



Teniendo en cuenta todas estas observaciones el acero AISI 316 L se ha mostrado susceptible a SCC en agua líquida (las muestras rompieron o estuvieron cerca de hacerlo) de mayor manera que en vapor o SCW a pesar de que la temperatura de ensayo fue menor. Sin embargo, se han observado estricciones en dos de las muestras ensayadas en agua líquida y SCW por lo que, a la espera de una confirmación mediante SEM (apartado 3.1.3), es razonable pensar que en estos medios el material también podría ser susceptible a SCC.

Por último, es necesario destacar la morfología aserrada de las gráficas sin corregir (Fig. 35), ya que manifiestan lo que podría ser la aparición del fenómeno DSA (Dynamic Strain Aging/Envejecimiento por deformación dinámica), que podría influir en la SCC.

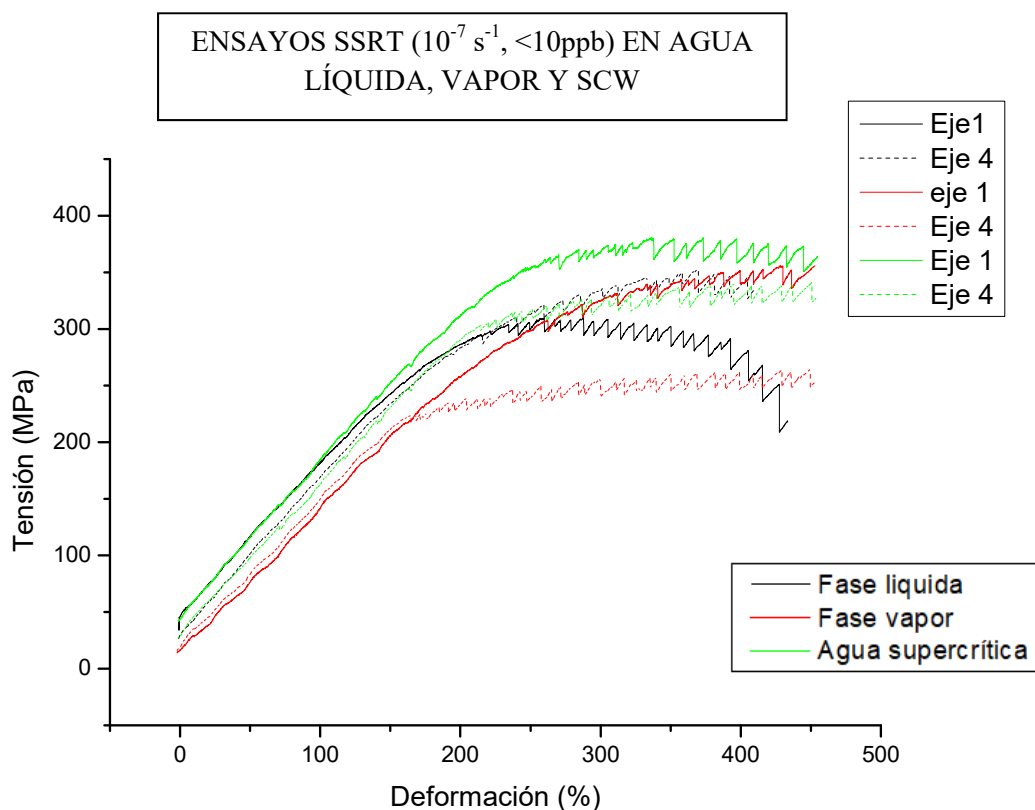


Fig. 35 Curvas tensión-deformación sin corregir. Se observa la forma aserrada de la zona plástica, lo que manifiesta la aparición del fenómeno DSA.

Los procesos de envejecimiento por deformación dinámica se deben a la interacción de las dislocaciones del material cuando se está deformando a alta temperatura. Se necesita aplicar mayores niveles de tensión para poder superar la interacción y seguir deformando plásticamente, esto hace que la zona plástica de la curva tensión-deformación tenga una forma aserrada.

Los átomos intersticiales de carbono interaccionan con las dislocaciones y dan lugar a esta situación de bloqueo, por lo que una mayor solubilidad del carbono implica mayor resistencia al IGC.

Este fenómeno está muy relacionado con la temperatura de ensayo, el rango de temperaturas para que se dé el DSA es mayor cuanto menor es la velocidad de deformación. Esto se debe a que la interacción entre átomos libres de carbono es superior a velocidades menores [22].

De acuerdo a Ehrnsten et al [22], es posible que el DSA afecte a la deformación plástica local en el material, mejorándola y haciendo así que el SCC se vea favorecido. Sin embargo, la aparición del DSA supone la implicación de diferentes variables, por lo que al ser un proceso complicado necesitaría un trabajo futuro más exhaustivo.

### 3.1.3 Estimación de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión del acero AISI 316L

Los resultados mostrados en el apartado anterior muestran aparentemente que el acero AISI 316L presenta mayor susceptibilidad en agua líquida que en vapor y SCW a pesar de trabajar a menor temperatura de ensayo.

Sin embargo, se hace necesario obtener conclusiones sobre las grietas formadas en la superficie de las muestras para tener una visión más clara del

#### 3.1.3.1 Cálculo y análisis de densidad y longitud de grietas

Las muestras ensayadas en SCW y vapor presentaron zonas con estricción tras los ensayos. Para confirmar la presencia de SCC y, en caso de existir, evaluar su extensión se analizaron las muestras tras los ensayos mediante SEM siguiendo el criterio definido en el apartado 2.4.1.1. Las variables medidas serán la densidad de grietas y la longitud promedio de grieta. En la tabla 3.3 se muestran los resultados de este análisis para cada muestra:

TABLA 3.3 TABLA CON LA DENSIDAD DE GRIETAS DE CADA MUESTRA

MUESTRA	DENSIDAD DE GRIETAS (grieta/mm <sup>2</sup> )	LONGITUD PROMEDIO DE GRIETA (μm)	Desviación estándar n°grietas
1*	15,25	31,07	±1,46
2	14,62	28,24	±1,42
V1	7,625	23,93	±1,31
V2	5,447	28	±0,92
S1**	0	0	0
S2	16,426	34,5	±0,98
*La muestra 1 fue la que rompió. **Para la muestra S1, la deformación se acumuló en la cabeza impidiendo que se entrara en régimen plástico y dando lugar a la no aparición de grietas en su superficie.			

Para obtener la desviación estándar se usó la expresión 3.1.

$$\sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.1)$$

Los resultados de los análisis superficiales realizados mediante SEM de las muestras expuestas a agua líquida, vapor y agua supercrítica (tabla 3.3) muestran grietas en todos los casos, salvo en la muestra S1 en la que, como se explicó anteriormente, debido a un error durante el corte por EDM no se respetó el radio de curvatura definido para la zona de agarre de la muestra a la mordaza, deformándose por esa zona y no por la parte central de la muestra. Por este motivo, esta muestra no se comenta durante la discusión de los resultados.

En las figuras 36, 37 y 38 se pueden ver fotografías a 1000 aumentos de la superficie de la probeta 1 (agua líquida), V1 (vapor) y S2 (agua supercrítica) respectivamente.

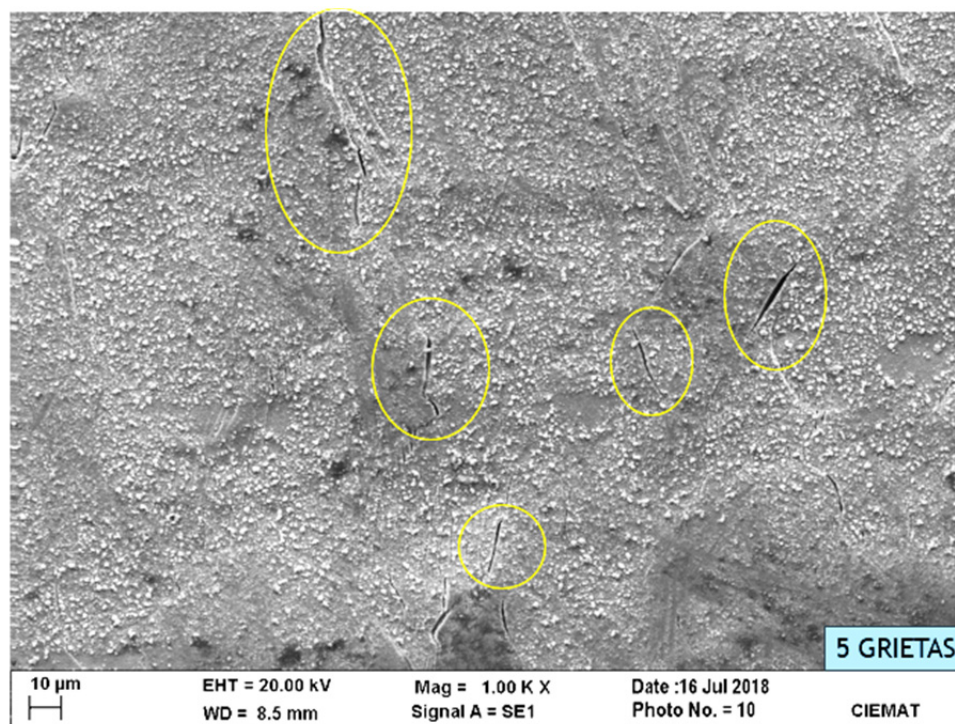


Fig. 36 Fotografía a 1000 aumentos de la superficie de la muestra 1 ensayada en agua líquida (350°C/25MPa).



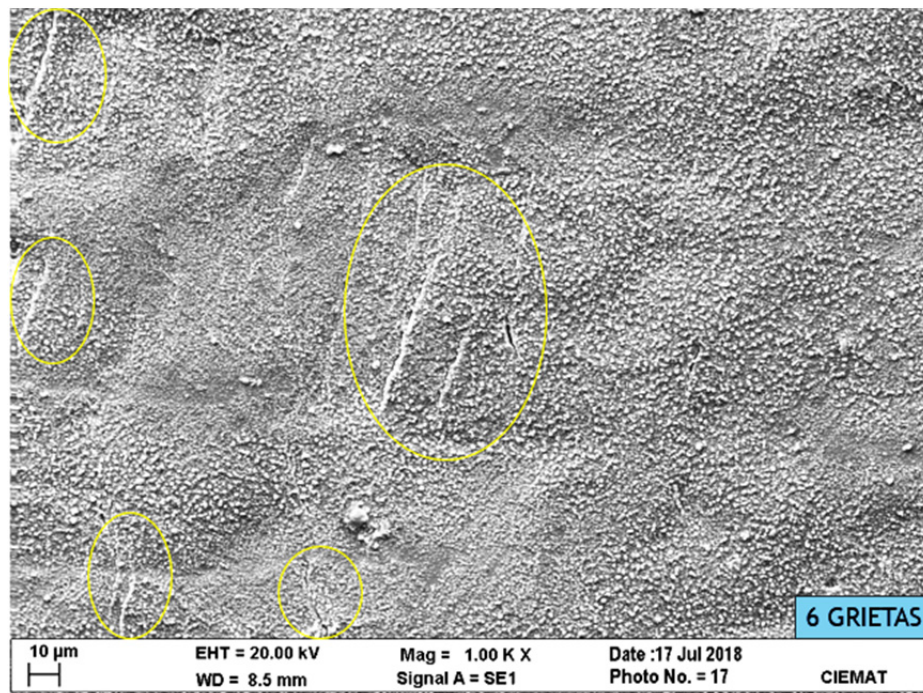


Fig. 37 Fotografía a 1000 aumentos de la superficie de la muestra V1 ensayada en vapor (400°C/10MPa).

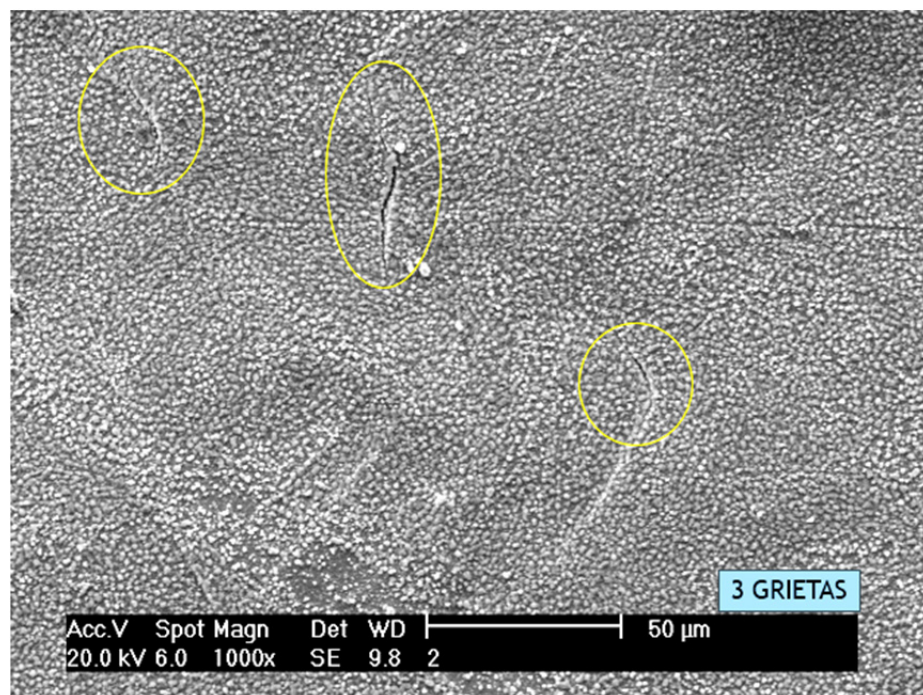


Fig. 38 Fotografía a 1000 aumentos de la superficie de la muestra S2 ensayada en SCW (400°C/25MPa).

Las muestras ensayadas en agua líquida muestran los valores más elevados densidad y de longitud promedio de grietas, junto con la muestra S2 ensayada en agua supercrítica.

En ambas muestras (1 y 2) la densidad y la longitud de grietas es similar por lo que efecto del gradiente de temperatura debido a su posición en la autoclave, comentado en el apartado anterior, no parece ser determinante.

Por otro lado, el efecto de la deformación plástica como consecuencia del laminado en frío no se observa en estas muestras, esto puede ser debido a que ambas se obtuvieron de posiciones equivalentes en la placa (no se anotó en este caso su procedencia puesto que estaban mecanizadas de un proyecto anterior) o a que la deformación plástica no tiene un efecto acusado en los procesos de iniciación de grietas en la superficie de las muestras.

### **3.1.3.2 Corrosión bajo tensión en agua líquida**

Litao Zhang [23] estudió el comportamiento a SCC mediante muestras CT fabricadas de un acero 316 L previamente recocido y posteriormente forjado un 20% (a 140 °C). El material se ensayó en condiciones del circuito primario de un reactor PWR (325 °C, 1500 ppm B, 2.3 ppm LiOH) con diferentes concentraciones de oxígeno. Los resultados de este ensayo mostraron susceptibilidad del material en las condiciones de ensayo y cómo ésta aumentaba con la concentración de oxígeno.

Martina Meisnar et al. [24] llevaron a cabo estudios de SCC mediante muestras CT fabricadas de acero 316 deformado un 20 % en frío bajo condiciones del circuito primario de un reactor tipo PWR (360 °C/500 ppm B, en forma de ácido bórico, 2 ppm LiOH y 30 cm<sup>3</sup> H/Kg H<sub>2</sub>O). El uso de H, tal y como se hace bajo determinados tipos de química en las centrales PWR, permite trabajar en condiciones reductoras y, desde el punto de vista experimental, eliminar la contribución de oxígeno al proceso de agrietamiento. Tras la realización de estos ensayos, estos autores encontraron agrietamientos por SCC en el acero 316 L tras, aproximadamente, 700 horas de ensayo.

Estos resultados, a los que se puede sumar el trabajo de Watanabe comentado anteriormente [6], parecen apoyar la susceptibilidad del acero AISI 316 L a SCC en agua líquida observada tras la realización de nuestros ensayos.

Como se ha comentado anteriormente (Tabla 3.3) la muestra 1 ensayada en agua líquida a 350 °C rompió tras 498 horas de ensayo. Uno de los motivos por el cual se alargó ligeramente el ensayo hasta su rotura fue tener la posibilidad de analizar la superficie de fractura, la cual puede aportar información adicional sobre los procesos de agrietamiento que tienen lugar en el material. En la figura 36 se muestra la superficie de fractura de esta muestra.

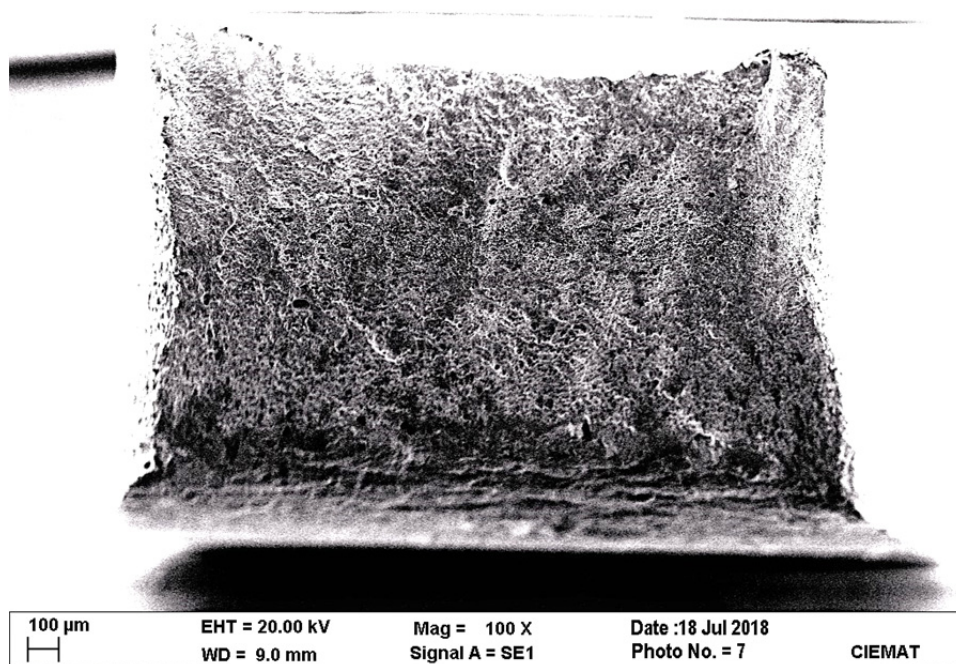


Fig. 39 Fotografía a 1000x realizada con el SEM se la superficie de fractura de la muestra 1 ensayada en agua (350°C/25MPa).

Como puede observarse, se trata de una fractura fundamentalmente dúctil sin zonas de fractura intergranular debidas a la SCC. Este resultado contrasta con las grietas encontradas en la superficie. Un posible motivo que explique este resultado puede ser la velocidad empleada para llevar a cabo el ensayo SSRT. Si bien, como se mostró en el apartado 1.5, esta velocidad es adecuada para llevar a cabo este tipo de ensayos y esto se corrobora por las grietas observadas en la superficie de las muestras, puede haber influido en el aspecto de la superficie de fractura que se ha encontrado. Como comenta Novotny en su artículo sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión de aceros inoxidables austeníticos en agua supercrítica [13] el aumento de la velocidad de ensayo disminuye la superficie debida a agrietamiento intergranular en las muestras observadas. Este autor encuentra los mayores porcentajes de áreas intergranulares tras realizar ensayos SSRT a velocidades, aproximadamente, un orden de magnitud más lentas que las empleadas en este trabajo ( $10^{-6}$  frente a  $10^{-7}$ ).

### 3.1.3.3 Corrosión bajo tensión en vapor

Las muestras ensayadas en vapor (V1 y V2, Tabla 3.3) presentan una densidad de grietas menor que la observada en las muestras ensayadas en agua líquida a pesar de que la temperatura de ensayo fue 50 °C más alta en vapor. Sin embargo, la longitud promedio de las grietas es similar para ambos medios. Esta diferencia puede ser debida, fundamentalmente, a dos motivos: a la formación de capas de óxido más protectoras en vapor que en agua líquida y/o por la menor agresividad del vapor en comparación con el agua líquida desde el punto de vista de la corrosión.



En cualquier caso, ambas opciones estarían basadas en diferencias en los mecanismos de corrosión activos en ambas fases del agua.

En un trabajo previo de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT, pendiente de publicación, se estudió el comportamiento a oxidación de muestras de una aleación base níquel 690 en las mismas condiciones de ensayo (Tabla 2.8) y con el mismo acabado superficial que las de este trabajo. La aleación base níquel 690 tiene, al igual que el acero AISI 316 L, una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Las capas de óxido formadas en la aleación 690 en agua líquida a 350 °C y en vapor a 400 °C fueron analizadas mediante espectroscopía Auger. Los resultados se muestran en la Fig. 37:

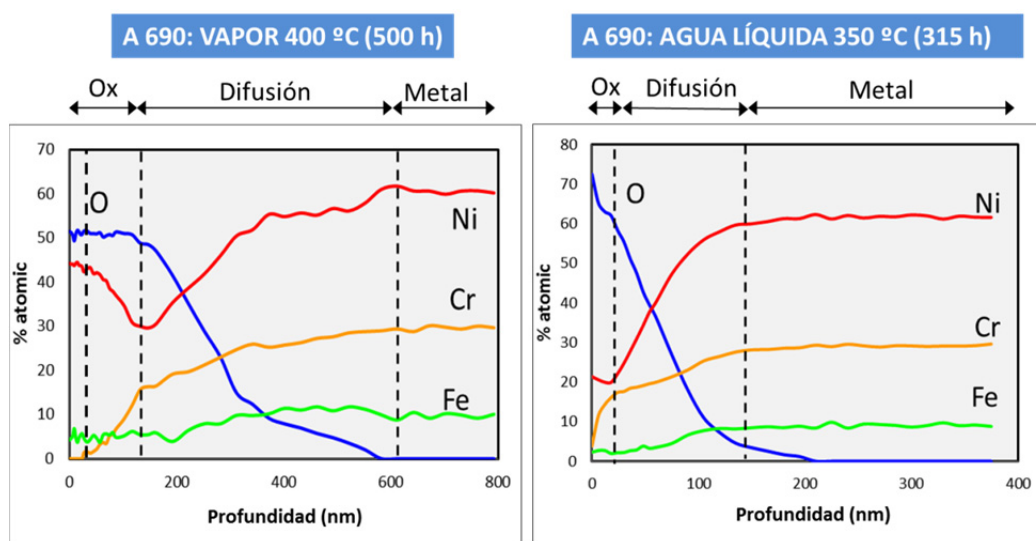


Fig. 40 Perfiles elementales obtenidos mediante espectroscopía Auger de las capas de óxido de muestras de A690 ensayadas en vapor (400 °C) y agua líquida (350 °C). (Trabajo de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT.)

A pesar de las diferencias de composición de ambas aleaciones austeníticas, los resultados obtenidos arrojan información útil para la interpretación de los resultados de este trabajo.

Las muestras ensayadas en vapor presentan una triple capa de óxido: una capa externa con Ni y Fe pero sin Cr, una capa intermedia con Ni, Fe > Cr y una capa interna con Ni, Cr > Fe. El espesor de esta capa es de, aproximadamente, 160 nm. Por su parte, la muestra ensayada en agua líquida (a 350 °C) presenta una única capa de óxido con un espesor de, aproximadamente, 20 nm y formada por Ni > Cr > Fe, probablemente en forma de espinela.

La diferente composición de las capas de óxido formadas en ambos medios parece indicar la existencia de diferentes mecanismos de oxidación en agua líquida y vapor, como podría esperarse de la diferente estructura de estas dos fases del agua. Éstas serán oxidante y electrolítica.

En la bibliografía existen algunos trabajos [25] en los que el vapor se usa como medio para acelerar el agrietamiento del material. Este uso del vapor parece ir en contra de las consideraciones hechas en párrafos anteriores donde se indicaba la posibilidad de que el vapor no favorece tanto la corrosión en el material como el agua líquida. Sin embargo, estos ensayos tienen una diferencia fundamental con los ensayos realizados en este trabajo, ya que utilizan vapor con  $H_2$  el cual puede acelerar el agrietamiento del material.

Como se comentó anteriormente, las muestras V1 y V2 fueron mecanizadas por EDM a partir de la placa laminada durante el desarrollo del proyecto (el resto provenían de un proyecto anterior). La sospecha, basada en los resultados obtenidos en agua líquida y agua supercrítica de que la posición de las muestras en la placa podría influir en su comportamiento mecánico, llevó a que en este caso se anotara la posición de las muestras en la placa. Así, la muestra V1 se obtuvo de la parte superior de la placa en contacto con el rodillo de la laminadora y la V2 de, aproximadamente, el centro de la placa. Según estudios de otros autores [20] la muestra procedente de la capa en contacto con el rodillo estará más deformada plásticamente que la procedente del centro de la placa. A pesar de esta diferencia, los resultados de densidad y longitud promedio de grietas son similares en ambos casos. Esto puede ser debido a que, por un lado, la deformación plástica no juega un papel determinante en el inicio de grietas en la superficie del material o, por otro, porque el pulido progresivo hasta sílice y alúmina ha eliminado gran parte de las tensiones y deformaciones presentes en el material.

Sin embargo, es probable que esta deformación sí influya en el crecimiento de grietas, como se vio en la estricción observada en la muestra V1 (con una deformación mayor) (Fig. 33). En cualquier caso, este punto es importante y deberá ser estudiado con más detenimiento en trabajos futuros.

#### **3.1.3.4 Corrosión bajo tensión en agua supercrítica**

Los resultados obtenidos del análisis de la muestra S2 ensayada en agua supercrítica a 400 °C (Tabla 3.3) muestran que el acero AISI 316 L es susceptible a SCC en agua supercrítica a 400 °C. Esta susceptibilidad del acero AISI 316 L en agua supercrítica también ha sido observada por Sáez y Briceño en un trabajo previo [26]. En el estudio de estos investigadores el material fue previamente deformado un 20 % en frío por tracción y posteriormente ensayado en SCW a 400 °C hasta rotura. Tras el análisis superficial por SEM encontraron una densidad de grietas de 53 grietas/mm<sup>2</sup>, con una longitud promedio de 36 μm en una muestra llevada a rotura. El valor de la densidad obtenido por Sáez y Briceño es superior al encontrado en las muestras ensayadas en este trabajo, algo que parece razonable teniendo en cuenta la diferente deformación de las muestras en ambos ensayos. G. Was [11] obtuvo resultados similares tras ensayar mediante ensayos SSRT un acero 316 L en agua supercrítica desaireada a 400 °C.



Si comparamos los resultados obtenidos en este trabajo en SCW con los obtenidos en agua líquida para tiempos de ensayo similares, se observa que la densidad de grietas y la longitud promedio de grieta son prácticamente iguales en ambos casos (Tabla 3.3) a pesar de los 50 °C de diferencia entre ambos ensayos. Por tanto, como observación preliminar, podría decirse que en términos de iniciación de grietas, el acero AISI 316 L es igual de susceptible a SCC en SCW que en agua líquida a menor temperatura. En esta consideración, se ha obviado el posible papel de la deformación plástica y la posición de las muestras en la placa original ya que, como se vió en las muestras ensayadas en vapor, éste no parece ser un factor determinante en la iniciación de grietas en la superficie del material cuando está pulido. A pesar de esta similitud en los valores de densidad y tamaño de grieta obtenidos en agua líquida y SCW, las muestras ensayadas en agua líquida rompieron o estuvieron cerca de la rotura durante el ensayo, algo que no ocurrió con la muestra S2. Si se tiene en cuenta que no se conoce la posición inicial de las muestras 1 y 2 y de la muestra S2 en la placa original, es razonable plantearse que la rotura de las muestras en agua líquida podría haber sido favorecida porque éstas se obtuvieron de zonas más deformadas de la placa original.

Sin embargo, como se comentó al inicio del apartado *Resultados*, el diferente comportamiento de las muestras 1 y 2 (Fig. 27) parece indicar que no provenían de lugares equivalentes en la placa y al menos una de ellas se sacó de una zona con menor deformación, lo que acerca aún más la idea de una mayor susceptibilidad del acero AISI 316 L en agua líquida a 350 °C que en SCW a 400°C.

Si, además, se ponen en común estos resultados con los resultados obtenidos por Watanabe [6] y Zhang [23] comentados en la *Introducción* de este trabajo, esta observación cobra aún más peso.

La comparación de los valores de densidad y longitud promedio de grietas entre SCW y vapor a 400 °C muestra, como pasaba con las de agua líquida, una menor susceptibilidad del acero a iniciación de grietas en vapor. Sin embargo, no puede extraerse ninguna conclusión sobre la profundidad de las grietas ni sobre la velocidad a la que crecerían en ambos medios ya que, salvo ligeras estricciones en algunas muestras, ninguna llegó a romper. Por este motivo, de nuevo parece necesario realizar un estudio de la profundidad promedio alcanzada por las grietas en cada una de las muestras o, en caso de querer obtener resultados más precisos, realizar ensayos de crecimiento de grieta del acero AISI 316 L en las tres fases del agua.

Utilizando de nuevo los resultados obtenidos en el Departamento de los ensayos de oxidación realizados con la aleación base níquel 690 en agua líquida, vapor y SCW (Fig. 39) se pueden hacer las siguientes observaciones:

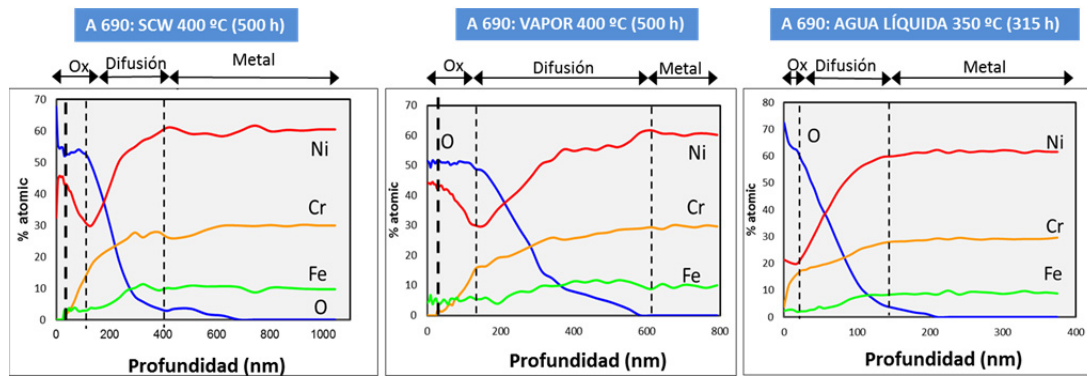


Fig. 41 Perfiles elementales obtenidos mediante espectroscopía Auger de la capas de óxido de muestras de A690 ensayadas en SCW (400 °C), en vapor (400 °C) y en agua líquida (350 °C). (Trabajo de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT.)

Si se comparan en conjunto los tres perfiles elementales, se observan similitudes en la distribución de los elementos en los óxidos formados en SCW y vapor, con pequeñas diferencias en el comportamiento del Fe, y diferencias más acusadas con los óxidos formados en agua líquida. En ambos casos, se forman capas de óxido compuestas de 100 nm de espesor en SCW y de 160 nm en vapor. La capa externa del óxido formado en SCW está formada fundamentalmente por óxido de Ni, sin Fe ni Cr mientras que la capa interna presenta Cr y Fe. Estos perfiles parecen cruzarse en algún punto de esta capa interna aunque haría falta una mayor resolución durante el decapado para confirmarlo. Como se comentó en un párrafo anterior, la muestra ensayada en vapor presenta una triple capa de óxido: una capa externa con Ni y Fe pero sin Cr, una capa intermedia con Ni, Fe > Cr y una capa interna con Ni, Cr > Fe. Las similitudes observadas entre estos perfiles podrían indicar similitudes en los procesos de oxidación en SCW y vapor.

Estos resultados están de acuerdo con la zona *vapour like* definida por Imre [2] que es donde se situarían los ensayos realizados para este trabajo en SCW (400°C/25MPa) como puede verse en la figura 42. Al estar la escala de temperaturas en grados Kelvin, los 400°C pasarán a ser 673 K.

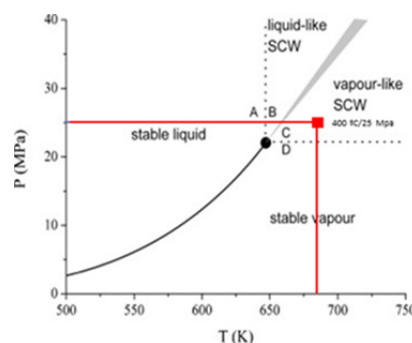


Fig. 42 Zona vapour-like de la región supercrítica del agua en la que se desarrollaron los ensayos para las muestras S1 y S2 de este trabajo (marcado en rojo).

Sahle et al. publicaron en 2013 [27] un trabajo en el que estudiaron la estructura microscópica del agua en las regiones subcrítica y supercríticas mediante espectroscopía Raman y simulaciones computacionales.

Con la realización de este trabajo encontraron que la red de enlaces de hidrógeno se distorsiona acusadamente cuando se entra dentro del campo supercrítico aumentando la temperatura y la presión. Además, estos autores estiman que el número de enlaces de hidrógeno promedio por molécula decrece hasta 0.6 a 600 °C y una presión de 134 MPa. A luz de nuestros resultados y de estas consideraciones, parece razonable pensar que el agua supercrítica podría comportarse de modo intermedio al agua líquida y al vapor, acercándose más al agua líquida al aumentar la presión y más al vapor al disminuirla. Acercarse más al comportamiento del agua líquida llevaría implícita la formación parcial de los enlaces de hidrógeno rotos en el paso a fase vapor mientras que acercarse más al comportamiento del vapor implicaría la rotura de éstos. El hecho de que haya más enlaces de hidrógeno favorecería la conducción electrónica por la molécula y, en consecuencia, los procesos de corrosión electroquímica (dependientes de la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius) y permitiría explicar los resultados obtenidos en este trabajo.

Finalmente, la realización de este trabajo ha dado lugar a resultados y observaciones que podrían ser de utilidad no sólo en la selección de materiales para el futuro SCWR sino también para optimizar su diseño. A pesar del interés de los resultados será necesario más trabajo para aclarar y profundizar en ellos así como resolver las preguntas que ha generado la escritura de este documento.

### 3.2 Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento a corrosión bajo tensión de un acero inoxidable austenítico 316 L, predeformado en frío mediante laminación, en tres fases del agua: fase líquida, fase vapor y fase supercrítica. Este material es candidato para fabricar algunos de los componentes internos del SCWR.

A continuación se resumen las principales conclusiones extraídas de este estudio:

- El acero inoxidable AISI 316 L se ha mostrado susceptible a SCC en las tres fases del agua. Sin embargo, esta susceptibilidad, valorada mediante la densidad y la longitud promedio de grietas, fue diferente en los tres casos. Una clasificación provisional del grado de susceptibilidad del material a SCC sería: agua líquida > agua supercrítica > vapor.
- Los resultados obtenidos en este trabajo, apoyados en resultados encontrados en la bibliografía y en trabajos previos del Departamento de Materiales Estructurales del CIEMAT, parecen mostrar similitudes en el comportamiento a corrosión del material en vapor y en fase supercrítica. Sin embargo, será necesario más trabajo para llegar a resultados concluyentes.

- Los procesos de inicio de grietas no parecen estar afectados por la deformación plástica del material. En este resultado puede haber influido el pulido superficial de las muestras al disminuir las tensiones superficiales. Esto no es aplicable para el crecimiento de la grieta, donde la deformación plástica del material debida al proceso de laminación sí puede tener un papel destacado.

### 3.3 Trabajo futuro

- Repetición de los resultados más llamativos del trabajo (por ejemplo, los ensayos en agua líquida y los de SCW donde solo se analizó una muestra). La opción de disminuir la velocidad de los ensayos será sopesada de acuerdo a la disponibilidad del circuito. La de llevar las muestras a rotura para estudiar las superficies de fractura también será valorada.
- Estudio de la profundidad de las grietas en el acero AISI 316 L en las tres fases del agua. Para llevar a cabo este estudio se realizarán cortes transversales de las muestras y se estudiarán mediante SEM (trabajo prácticamente terminado que no dio tiempo a incluir en el TFG). Estos estudios podrán ampliarse en el futuro mediante ensayos de velocidad de crecimiento de grieta.
- Estudio de la composición de las capas de óxido formadas durante los ensayos dinámicos SSRT. Estos análisis podrán ampliarse en el futuro con el estudio de la composición del óxido en el interior de la grieta. Este tipo de análisis son muy especializados y se llevarían a cabo mediante SEM equipado con Focused Ion Beam (FIB)/Haz de iones de focalizado.
- Estudio mediante Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) y/o dureza (HV) de la deformación plástica producida en la placa de acero AISI 316 L durante el proceso de laminación
- Estudio pormenorizado de los procesos de DSA que se observan en las curvas tensión-deformación.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Revista Eólica y del Vehículo Eléctrico (REVE). *La energía eólica ha sido la primera tecnología en Enero, 2018*. (<https://www.evwind.com/2018/02/01/la-energia-eolica-ha-sido-la-primer-tecnologia-en-enero/>)
- [2] Imre, A.R. et al. *The pseudocritical regions for supercritical water*. Elsevier, Nuclear Engineering and Design, 252 (2012), p: 179-183.
- [3] Cheng, C.F. *Intergranular stress-assisted corrosion cracking of austenitic alloys in water-cooled nuclear reactors*. Journal of Nuclear Materials, Vol. 56, (1975), pp. 11-36.
- [4] Watcher, O. *Experiences with austenitic steels in Boiling Water Reactors*. Nuclear Engineering and Design, Vol. 168, (1997), pp. 35-52.
- [5] Couvant, T. *Investigations on the mechanisms of PWSCC of strain hardened Austenitic Stainless Steels*. 13th International Conference on Environmental Degradation on Materials in Nuclear Power System Water Reactors. British Columbia. (2007).
- [6] Watanabe, Y. et al. *Environmentally Assisted Cracking of Sensitized Stainless Steel in Supercritical Water: Effects of Physical Property*. Management of Science and Technology Department, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Japan, 2003).
- [7] West, E.A. *Influence of Local Stress and Strain on Intergranular Cracking of 316L Stainless Steel in Supercritical Water in Nuclear Engineering and Radiological Sciences*. University of Michigan Ann Arbor (2010)
- [8] Xiong Ru et al. *SCC research activities for SCWR in NPIC*. China National Nuclear Corporation (CNNC) and Nuclear Power Institute of China.
- [9] Sáez, A. *Comportamiento de aleaciones austeníticas en condiciones de un reactor nuclear avanzado refrigerado por agua supercrítica*. Tesis Doctoral.
- [10] Mitigating Environmentally Assisted Cracking Through Optimisation of Surface Condition (MEACTOS), <https://meactos.eu/project/>
- [11] Was, G. and T.Moss. *Crack Initiation Behavior of Alloys 690 and 600 in Subcritical and Supercritical Water*. College of Engineering, University of Michigan (2013).
- [12] *ASM Handbook Volume 13B, Corrosion: Materials* ASM International 1997.
- [13] R. Novotny, P. Hähner, J. Siegl, et al. *Stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steels in supercritical water conditions*, Journal of Nuclear Materials 409 (2011) 117-123.

- [14] Moss, T. *Stress corrosion cracking initiation of alloy 600 and alloy 690 in hydrogenated supercritical water*. Materials Science and Engineering Department of University of Michigan (2012).
- [15] Documentación de *Análisis de riesgo* de la asignatura *Diseño Industrial – 14202* de la Universidad Carlos III de Leganés (Madrid).
- [16] Randle, V. *Role of grain boundary plane in grain boundary engineering*. Materials Science and Technology, Vol. 26, (2010), pp. 774.
- [17] Jones, R., Randle, V., et al. *Carbide precipitation and grain boundary plane selection in overaged type 316 austenitic stainless steel*. Materials Science and Engineering A, Vol. 496, (2008), pp. 256-261.
- [18] Measuring Position and Displacement with LVDTs. National Instruments. <http://www.ni.com/white-paper/3638/en/>
- [19] Robert, T. *Procesos de conformado mecánico* (2008). [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Temperatura\\_5185.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Temperatura_5185.pdf)
- [20] T. Robert, O. Vázquez y E. López. *Simulación y experimentación de laminación plana de placas de aluminio 6063*.
- [21] A. Kurc et al. *Influence of cold rolling on the corrosion resistance of austenitic steel*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Vol. 38. (2010) Issue. 2. pp. 154.
- [22] Ehrnstén, U., H. Hänninen et al *Dynamic Strain Aging of Ni-Base alloys inconel 600 and 690*. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System (2005).
- [23] Litao Zhang, Jianqiu Wang. *Effect of dissolved oxygen content on stress corrosion cracking of a cold worked 316 L stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water environment*. Journal of Nuclear Materials 446 (2014) 15-26.
- [24] Meisnar M., Michael Moody and Sergio Lozano-Pérez. *Atom probe tomography of stress corrosion crack tips in SUS316 stainless steels*. Corrosion Science 98 (2015) 661-671.
- [25] Bertali G., F. Scenini and M.G. Burke. *Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600*. Corrosion Science 100 (2015) 474-483
- [26] Sáez-Maderuelo, A., Gómez-Briceño, D. *Stress Corrosion Cracking behavior of annealed and cold worked 316L stainless Steel in Supercritical Water*. Nuclear Engineering and Design 307 (2016) 30-38.
- [27] Sahle, C.J., Sternemann, C., Schmidt, C., et al. *Microscopic structure of water at elevated pressures and temperatures*. Proc Natl Acad Sci USA (2013); 110 (16):6301-6306

